

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА  
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

**Ионова Виолетта Алексеевна**

**Гибридные катализаторы на основе комплексов Ru(II) и Ir(III) для  
реакций кросс-сочетания под действием видимого света**

1.4.3. Органическая химия

1.4.8. Химия элементоорганических соединений

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

**Научные руководители:**

доктор химических наук, профессор, академик РАН

Белецкая И.П.

доцент, кандидат химических наук

Абель А.С.

Москва – 2026

## Оглавление

<b>1. Введение</b>	3
<b>2. Обзор литературы</b>	9
2.1. Фотокатализаторы и их основные характеристики	9
2.2. Фотоускоряемые Pd-катализируемые реакции кросс-сочетания	13
2.3. Особенности реакций кросс-сочетания при облучении светом	21
2.4. Образование связи C(sp <sup>2</sup> )-S(O) <sub>2</sub> в условиях Ni/фоторедокс катализа	27
2.5. Образование связи C(sp <sup>2</sup> )-N в условиях Ni/фоторедокс катализа	39
2.6. Бифункциональные фотокатализаторы на основе биядерных комплексов	56
2.7. Заключение по обзору литературы	65
<b>3. Обсуждение результатов</b>	66
3.1. Синтез дитопных лигандов на основе 1,10-фенантролина и 2,2'-дипиридиламина	68
3.2. Синтез моноядерных комплексов Ru(II), Ir(III) и биядерных комплексов Ru(II)-Pd(II)	73
3.3. Физико-химические свойства комплексов Ru(II), Ir(III) Ru(II)-Pd(II)	81
3.4. Исследование активности комплексов Ru(II)-Pd(II) в реакции Соногасиры	87
3.5. Фотокаталитическая активность комплексов Ru(II) и Ir(III) в Ni-катализируемом арилировании сульфидов	96
3.6. Исследование фотокаталитической активности комплексов Ru(II) и Ir(III) в Ni/фоторедокс-катализируемом аминировании арилгалогенидов	112
<b>4. Экспериментальная часть</b>	126
4.1. Материалы и оборудование	126
4.2. Синтез производных 1,10-фенантролина и 2,2'-дипиридиламина	127
4.3. Синтез Ru(II)-комплексов	133
4.4. Синтез комплексов Ir(III)	135
4.5. Синтез комплексов Pd(II) и Ni(II)	137
4.6. Изучение спектральных свойств	140
4.7. Описание фотореакторов	141
4.8. Реакция Соногасиры под действием видимого света	143
4.9. Ni/фоторедокс-катализируемое сульфонилирование галогенаренов	144
4.10. Ni/фоторедокс-катализируемое аминирование арилгалогенидов	153
<b>5. Заключение</b>	160
<b>6. Список сокращений</b>	162
<b>7. Список литературы</b>	164
<b>8. Приложения</b>	182

## 1. Введение

**Актуальность работы.** Фотокатализ под действием видимого света стал «горячей» темой органической химии последнего десятилетия. Если в 20 веке революционные изменения произошли благодаря применению металлокомплексного катализа, то в 21 веке объединение этих двух методологий, получившее название дуальный катализ или металлофоторедокс (metallaphotoredox) катализ, преобразило подход к реакциям кросс-сочетания. Этот симбиоз, основанный на одновременном использовании «неблагородных» металлов (Ni, Cu, Co и др.) и фотокатализаторов, позволяет проводить реакции кросс-сочетания в мягких условиях, при комнатной температуре и под действием видимого света, с высокими выходами и селективностью. Ключевым аспектом успешного металлофоторедокс-катализа является взаимодействие – перенос электрона или энергии – между фотокатализатором и металлокомплексом. Создание благоприятных условий для этого взаимодействия является актуальной задачей, поскольку открывает путь к созданию высокоэффективных фотокаталитических систем. Среди известных типов фотокатализаторов для этих процессов выделяется привилегированный класс – полипиридиновые комплексы Ru(II) и Ir(III). Они обладают благоприятным сочетанием физико-химических свойств: разнообразием ОВ-потенциалов, высокой фотостабильностью, а также длительными временами жизни возбужденного состояния. Однако, настройка этих важнейших свойств для катализа и использование дорогостоящих металлов (например, иридия) неизбежно сопровождаются увеличением стоимости фотокатализаторов, что ограничивает их применимость. Одним из способов решения этой проблемы является повышение эффективности каталитической системы, чтобы использовать малые загрузки фотокатализатора и проводить реакцию за меньшее время. Данная работа посвящена созданию и исследованию новых высокоактивных фотокатализаторов для дуального катализа на основе комплексов Ru(II) и Ir(III), содержащих в своем составе дополнительный хелатирующий сайт для повышения эффективности взаимодействия со вторым переходным металлом, активным в каталитическом цикле кросс-сочетания.

**Степень исследованности темы.** Сочетание фотокатализатора с металлокомплексным блоком в одной молекуле является одним из перспективных подходов к увеличению эффективности каталитических систем. Природа мостикового лиганда, соединяющего фотокатализатор и переходный металл, оказывает принципиальное влияние на активность каталитической системы. Для металлофоторедокс-катализируемых реакций, представляющих интерес для органического синтеза, данный подход практически не исследован и представлен лишь небольшим числом примеров. По-прежнему актуальной задачей является поиск мостиковых лигандов, способных обеспечить а) простоту и

селективность синтеза гетеробиядерных комплексов и б) оптимальное взаимодействие между фотокатализатором и металлокомплексом в различных превращениях. Известно, что увеличить результативность фотокаталитических реакций можно путем использования проточных реакторов, которые обеспечивают более эффективное поглощение света системой, а также упрощают масштабирование синтеза. Поведение гибридных фотокаталитических систем при облучении «в потоке» ранее не было изучено.

**Цель исследования:** получение фотоактивных комплексов рутения(II) и иридия(III) с 1,10-фенантролином, содержащих в своем составе дополнительный хелатирующий блок (2,2'-дипиридиламин), и их применение в качестве гибридных фотокатализаторов в реакциях  $C(sp^2)-C(sp)$ ,  $C(sp^2)-S(O_2)$ ,  $C(sp^2)-N$  под действием видимого света в различных условиях облучения.

**Задачи исследования:**

1. разработка синтеза новых дитопных лигандов на основе 1,10-фенантролина и 2,2'-дипиридиламина с различным положением аминозаместителя в фенантролиновом ядре;
2. синтез комплексов данных лигандов с рутением(II) и иридием(III), изучение их строения, исследование их спектральных, фотофизических и электрохимических свойств;
3. синтез биядерных комплексов рутений(II)-палладий(II) на основе полученных дитопных лигандов, исследование их структурных и физикохимических свойств;
4. изучение каталитической активности полученных биядерных комплексов рутений(II)-палладий(II) в реакции Соногасиры (в «безмедном» варианте) при облучении видимым светом;
5. исследование каталитической активности систем на основе полученных гибридных фотокатализаторов в реакции никель/фоторедокс-катализируемого сульфонилирования галогенаренов;
6. применение полученных гибридных фотокатализаторов в реакции никель/фоторедокс-катализируемого аминирования галогенаренов в различных условиях облучения.

**Объект и предмет исследования.** Объектом исследования являются дитопные лиганды на основе 1,10-фенантролина и 2,2'-дипиридиламина, их комплексы с рутением(II) и иридием(III), а также биядерные комплексы рутений(II)-палладий(II). Предметом исследования являются подходы к синтезу различных дитопных лигандов данного типа, их комплексов с рутением(II), иридием(III), влияние строения комплексов на каталитическую

активность в реакциях образования связей  $C(sp^2)-C(sp)$ ,  $C(sp^2)-S(O_2)$ ,  $C(sp^2)-N$  при облучении видимым светом в различных условиях.

**Научная новизна.** В рамках работы впервые получен ряд дитопных лигандов нового типа на основе 1,10-фенантролина с различным положением 2,2'-дипиридиламинового заместителя, предложены пути и оптимизированы условия их синтеза. Из данных лигандов синтезирована серия неописанных ранее комплексов рутения(II), иридия(III) и биядерных комплексов Ru(II)–Pd(II). На примере данной серии впервые систематически изучено влияние положения 2,2'-дипиридиламинового заместителя в Ru-комплексе на спектральные, электрохимические и фотокаталитические свойства комплексов. На примере реакции Соногасиры (без использования комплексов меди) впервые показана роль биядерного комплекса как эффективного фотоактивируемого предкатализатора для данной реакции. Впервые исследована каталитическая активность гибридных фотокатализаторов в никель/фоторедокс-катализируемых реакциях сульфонилирования и аминирования галогенаренов. Показано преимущество данных систем по сравнению с дуальными (смешанными) системами, описанными в литературе для этих превращений. При использовании гибридного фотокатализатора для арилирования сульфидов натрия под действием видимого света впервые удалось снизить загрузку фотокатализатора до 0.1 мольн.%. На примере реакции никель-катализируемого аминирования под действием видимого света впервые удалось совместить преимущества гибридных фотокатализаторов и техники облучения «в потоке». Также для данной реакции впервые показано, что выбор техники проведения облучения («в колбе» или «в потоке») оказывает колоссальное влияние на результат реакции (выход продукта) при использовании дуальных и смешанных фотокаталитических систем.

**Практическая и теоретическая значимость.** Разработаны подходы к синтезу нового типа дитопных лигандов на основе 1,10-фенантролина с различным положением аминозаместителя в ядре данного гетероцикла. Предложены условия синтеза и выделения фотоактивных комплексов Ru(II) и Ir(III) с данными дитопными лигандами. Отработана методика синтеза и выделения ранее неописанных биядерных комплексов Ru(II)–Pd(II). В результате систематического исследования спектральных, фотофизических и каталитических свойств синтезированных комплексов выявлены фотокатализаторы, которые проявили каталитическую активность в реакциях под действием видимого света: а) реакция Соногасиры (без использования комплексов меди), б) арилирование сульфидов натрия, в) аминирование галогенаренов. Во всех случаях гибридные катализаторы показали бóльшую эффективность по сравнению с известными для изученных превращений дуальными (смешанными) каталитическими системами. Исследованные фотокатализаторы позволяют

получать широкий спектр продуктов кросс-сочетания, в том числе биологически активные соединения и их предшественники (в некоторых случаях при рекордно низких нагрузках фотокатализатора). Продемонстрирована возможность масштабирования фотокаталитических реакций до граммовых количеств. На примере реакции аминирования показано, что способ облучения реакционной смеси («в колбе» или «в потоке») оказывает значительное влияние на относительную активность фотокаталитических систем. Синтез при облучении «в потоке» позволяет: а) использовать более доступный в сравнении с дорогостоящим коммерческим комплексом иридия рутениевый гибридный фотокатализатор, б) проводить с его помощью модификацию, как алифатических, так и ароматических аминов.

**Методология исследования.** Дитопные лиганды на основе 1,10-фенантролина получены с использованием реакции медь-катализируемого аминирования. Комплексы получены из соответствующих лигандов и Ru- или Ir-содержащих предшественников. Биядерные комплексы получены из Ru-комплексов и палладиевого прекурсора. Строение и чистота лигандов и комплексов подтверждены с использованием спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , в том числе 2D-спектроскопии, ИК-спектроскопии, а для четырех комплексов – методом РСА. Проведены квантово-химические расчеты для исследования строения биядерных комплексов. Состав полученных лигандов и комплексов подтвержден методом масс-спектрометрии. Каталитические эксперименты проводили в коммерческих и спроектированных в лаборатории ЭОС фотореакторах. Результаты фотокаталитических экспериментов подтверждены с помощью спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  реакционных смесей с использованием внутреннего стандарта. Строение и чистота выделенных продуктов реакций кросс-сочетания под действием видимого света подтверждены с помощью спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ .

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Дитопные лиганды на основе 1,10-фенантролина с 2,2'-дипиридиламиновым заместителем (дра) в различных положениях гетероциклического ядра (**BL**) могут быть получены из соответствующих бромзамещенных фенантролинов с использованием Cu-катализируемого аминирования.
2. Положение 2,2'-дипиридиламино-заместителя в фенантролиновом ядре оказывает лишь небольшое влияние на спектральные и электрохимические свойства фотоактивного фенантролинового комплекса (Ru(II) или Ir(III)), но значительно влияет на электрохимические свойства дра-комплекса. В результате фотокаталитическая активность всей системы сильно зависит от положения заместителя в фенантролине.

3. Каталитические системы **Ru(BL2)/[Ni]** и **Ir(BL2)/[Ni]** проявляют повышенную активность в реакциях сульфонилирования галогенаренов по сравнению с дуальными системами сравнения, описанными в литературе.
4. Комплексы иридия(III), а также гибридный фотокатализатор **Ru(BL2)** проявляют фотокаталитическую активность в реакции аминирования арилгалогенидов в условиях Ni/фоторедокс-катализа под действием видимого света. Изменение техники облучения (с «в колбе» на «в потоке») ускоряет реакцию и драматически влияет на ряд активности дуальных и гибридных каталитических систем, приводя к его инверсии.
5. Дополнительный хелатирующий сайт в составе фотокатализатора при облучении в «потоке» обеспечивает оптимальную скорость генерации каталитически активных форм никеля, препятствуя быстрой дезактивации катализатора.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Достоверность полученных в данной работе результатов подтверждается совокупностью физико-химических методов: ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия, спектрофлуориметрия, потенциометрия (в случае комплексов) и спектрофотометрия. Описанные методики синтеза поддаются масштабированию и воспроизводятся, результаты работы согласуются между собой и не противоречат друг другу. Результаты работы апробированы на 11 российских и международных научных конференциях.

**Публикации.** По материалам исследования опубликовано 5 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальностям 1.4.3. Органическая химия и 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

**Личный вклад автора.** Диссертантом осуществлен сбор и анализ литературы по теме исследования, а также выполнен основной объем экспериментальной работы по синтезу исследованных в работе соединений и изучению спектральных и каталитических свойств. Автор принимал непосредственное участие в планировании экспериментов, обсуждении и интерпретации всех полученных результатов, в представлении их на конференциях и подготовке текстов статей и тезисов. При опубликовании полученных результатов, подготовленных совместно с соавторами, вклад соискателя во всех публикациях состоял в синтезе соединений, выполнении каталитических экспериментов, анализе данных и участии в написании и редактировании текстов статей.

*Электрохимические измерения выполнены Дмитриевой А.В. и Магдесиевой Т.В. (МГУ), а также Ермаковой Е.В. (ИФХЭ РАН). DFT-расчеты выполнены Чепраковым А.В. (МГУ). 2D-ЯМР исследования проводились Рознятовским В.А. (МГУ). Времена жизни возбужденного*

*состояния измерены в группе Тайдакова И.В. (ФИАН). РСА проводили Нефёдов С.Е. (ИОНХ РАН) и Гончаренко В.Е. (МГУ).*

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа состоит из 7 разделов: введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, списка литературы и приложения. Работа изложена на 197 страницах машинописного текста, содержит 91 рисунок и 20 таблиц. Список литературы включает 218 наименований.

**Благодарности.** Работа частично выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 22-73-00031, 24-43-00069 и 24-73-00111), а также Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение 075-15-2024-547 от 24 апреля 2024). Автор выражает благодарность своим научным руководителям, коллективу лаборатории ЭОС и всем соавторам.

## 2. Обзор литературы

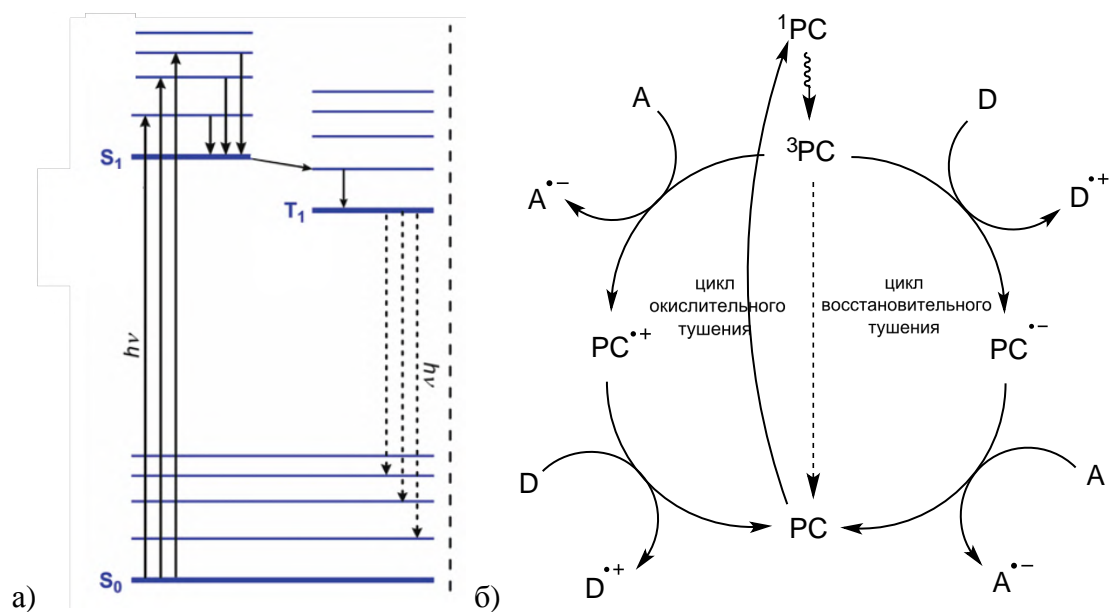
Данная работа посвящена синтезу новых молекулярных гибридных катализаторов на основе комплексов Ru(II) и Ir(III) и их исследованию в реакциях кросс-сочетания под действием видимого света. В связи с этим, в обзоре литературы рассмотрены существующие подходы к проведению реакций кросс-сочетания в условиях дуального катализа (сочетания фото- и металлокомплексного катализа) при облучении видимым светом. Следует отметить, что данная область развивается исключительно интенсивно, и охватить все последние достижения в данном обзоре не представляется возможным. Поэтому в этом обзоре внимание уделено избранным аспектам дуального катализа, которые связаны с задачами текущего исследования. Во-первых, рассмотрено применение облучения в классических Pd-катализируемых реакциях кросс-сочетания, так как именно эти работы во многом положили начало развитию методологии металлофоторедокс-катализа. Во-вторых, проанализированы достижения в области Ni/фоторедокс-катализируемых реакций образования связей C(sp<sup>2</sup>)-S(O<sub>2</sub>) и C(sp<sup>2</sup>)-N, так как на данный момент эти реакции привлекают внимание исследователей с точки зрения синтеза биологически активных соединений (ароматических сульфонов и аминов). Особое внимание уделено применению бифункциональных фотокатализаторов, в которых фотоактивный и металлокомплексный центры объединены в одной молекуле.

### 2.1. Фотокатализаторы и их основные характеристики

Фотокатализ сильно изменил органический синтез 21-го века, вдохнув новую жизнь в методы, основанные на радикальных реакциях, которые теперь могут быть проведены с высокой регио-, стерео-, а в ряде случаев – энантиоселективностью – в мягких условиях (при комнатной температуре и облучении видимым светом) [1-9]. Фотокатализ повлиял и на реакции, катализируемые металлокомплексами. Объединение методологий фото- и металлокомплексного катализа носит название дуального или кооперативного фотокатализа (т.н. *metallaphotoredox*, металлофоторедокс-катализ) [10-13]. Металлофоторедокс катализ открыл новые возможности для металлокомплексного катализа, поскольку позволяет в мягких условиях генерировать недоступные ранее высокоактивные комплексные интермедиаты с промежуточными степенями окисления переходных металлов, которые не характерны для классических реакций (под действием температуры) [14-16]. На данный момент можно утверждать, что эта методология прочно закрепилась в органическом синтезе, что находит отражение в использовании фотокатализа и дуального катализа на этапах полного синтеза сложных органических молекул [17].

В основе фотокатализа лежит направленная передача энергии в систему при облучении. Большинство органических соединений не поглощают видимый свет, а использование УФ-облучения требует использования специальной посуды и нередко приводит к многочисленным побочным реакциям. Поэтому неотъемлемой частью каталитической системы в таких реакциях является фотокатализатор, который поглощает видимый свет и вступает во взаимодействие с реагентами и интермедиатами. Традиционно фотокатализаторы можно разделить на гомогенные (молекулярные) и гетерогенные (иммобилизованные молекулярные на различные подложки или неорганические полупроводники) [18-22]. Настоящий обзор посвящен гомогенным (молекулярным) фотокатализаторам. Вне зависимости от строения фотокатализатора, ключевыми его свойствами является: а) эффективное поглощение света видимой области спектра, б) обеспечение процессов переноса энергии (Energy Transfer – EnT) или электрона (Single Electron Transfer – SET) при взаимодействии с реагентами или металлокатализатором. Для предсказания эффективного EnT необходимо знать энергию триплетного состояния фотокатализатора и реагента [23-24]. Возможность осуществления эффективного SET процесса регулируется значениями окислительно-восстановительных потенциалов фотокатализатора в возбужденном и основном состояниях [23-29].

В результате поглощения излучения видимого диапазона (380–700 нм), фотокатализатор переходит в возбужденное синглетное состояние ( $S_1$ ), затем следует интеркомбинационная конверсия, приводящая к триплетному состоянию ( $T_1$ ) (рис. 1 (а)). В возбужденном состоянии фотокатализатор способен проявлять свойства как сильного окислителя, так и восстановителя, в зависимости от природы участвующих в реакции веществ. Далее происходит следующий окислительно-восстановительный процесс с регенерацией фотокатализатора. Каталитические циклы на основе окислительного или восстановительного тушения возбужденного состояния схематически представлены на рисунке 1 (б) [28]. В данных процессах осуществляется одноэлектронный перенос между фотокатализатором и реагентом (или металлокомплексом).

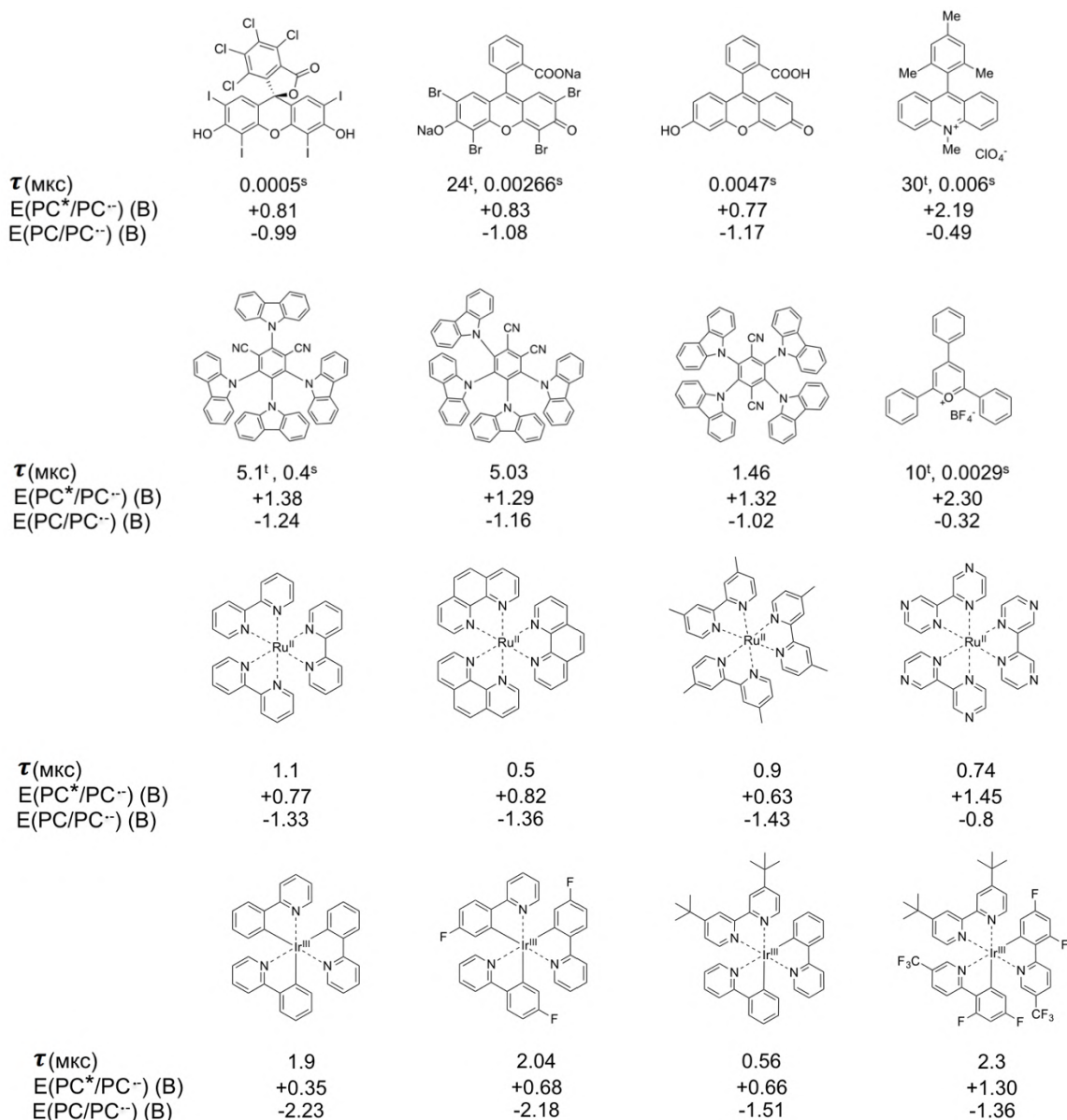


**Рисунок 1.** (а) Упрощенная диаграмма Яблонского для фотокатализаторов различной природы (PC) [28], (б) Возможные фоторедокс-каталитические процессы с участием фотокатализаторов (PC) [28].

На рисунке 2 представлены фотокатализаторы разных типов, которые активно используются для органического синтеза в условиях фоторедокс-катализа, и приведены их основные характеристики [25]. Фотокатализаторы можно разделить на органофотокатализаторы (органические красители) и металлофотокатализаторы. Органические фотокатализаторы сравнительно дешевы, однако обладают относительно небольшими временами жизни возбужденного состояния и более низкой фотостабильностью. Последнее приводит к тому, что они могут разлагаться в ходе реакции, что требует значительного увеличения их загрузок (до 10–20 мольн. %). Продукты разложения сами могут выступать в качестве фотокатализаторов, однако это нередко приводит к падению эффективности катализа и снижению селективности процесса.

Полипиридиновые комплексы Ru(II) и Ir(III) представляют класс привилегированных фотокатализаторов, поскольку имеют: а) уникальные оптические свойства (эффективно поглощают свет видимой области, имеют высокие квантовые выходы эмиссии и т.д.), б) обладают высокой фотостабильностью и в) высокими временами жизни возбужденного состояния ( $\tau$ ) [28]. Все эти особенности позволяют использовать данные фотокатализаторы при небольших загрузках, как правило, равными или меньшими, чем 1 мольн. % [27]. Другой важной особенностью металлофотокатализаторов является более предсказуемая по сравнению с органическими красителями настройка RedOx-свойств посредством варьирования природы лигандов. Выбор заместителей в фоторедокс-катализаторе позволяет обеспечить окислительный и восстановительный потенциалы, наиболее благоприятные для протекания реакции. Существующая библиотека фотокатализаторов позволяет

предсказывать свойства новых металлофотокатализаторов при модификации строения периферийных лигандов [25].



**Рисунок 2.** Типичные фотокатализаторы для фоторедокс-катализа. RedOx потенциалы даны относительно стандартного каломельного электрода (SCE) [25], индексами S и t помечены времена жизни синглетных и триплетных возбужденных состояний фотокатализаторов.

Также в качестве фотокатализаторов могут выступать комплексы осмия [30], порфирины, фталоцианины и их комплексы [31], представители семейства фенотиозинов [32], акридинов [33-34] и триариламинов [35-36].

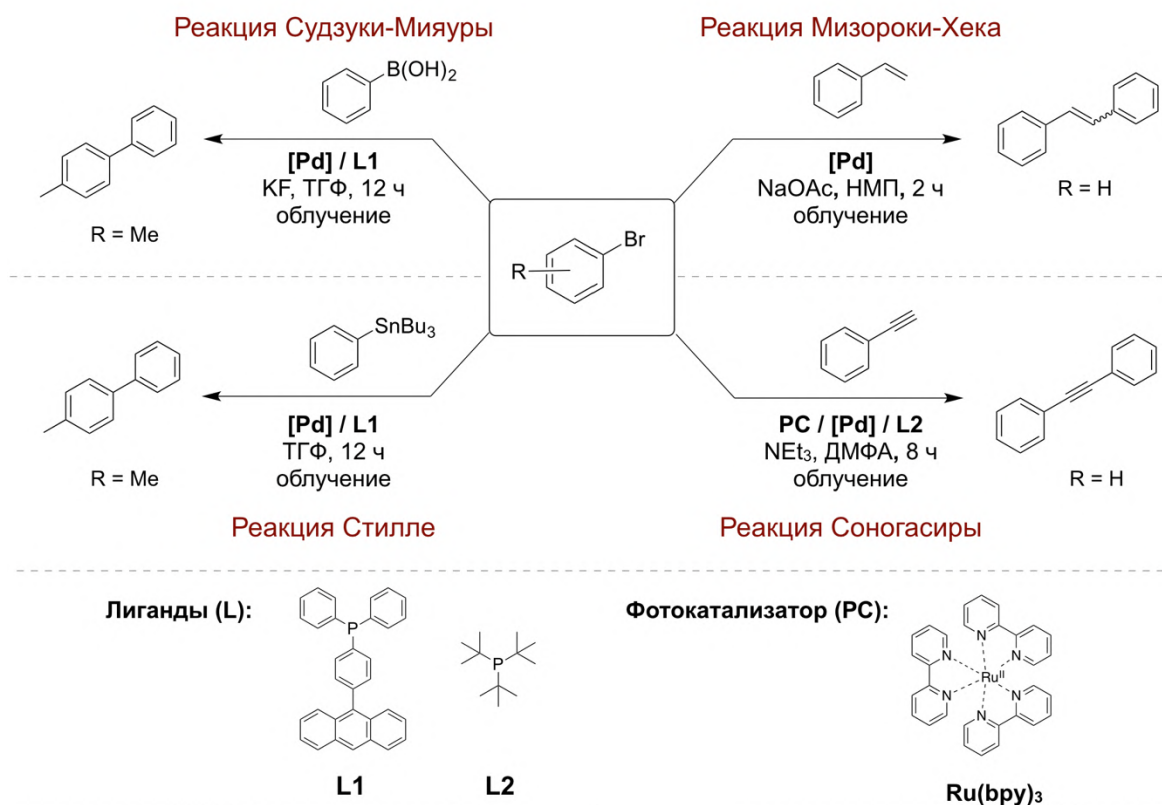
## 2.2. Фотоускоряемые Pd-катализируемые реакции кросс-сочетания

В середине 20-го века металлокомплексный катализ с использованием благородных металлов (Pd, Pt, и т.д.) совершил революцию в синтетической органической химии. Ярким примером стали реакции кросс-сочетания, основанные на использовании комплексов палладия, которые позволяли легко создавать связи  $C(sp^2)-C(sp^2)$ ,  $C(sp^2)-C(sp)$ ,  $C(sp^2)-S$ ,  $C(sp^2)-N$ ,  $C(sp^2)-P$  и др. [37-43]. Этот несомненный прорыв в методологии органического синтеза был отмечен присуждением трех Нобелевских премий.

В 21-м веке «реформатором» в органическом синтезе стал фотокатализ, который позволил осуществлять многие известные реакции по радикальному механизму [44-45]. Несмотря на то, что многие базовые принципы фотокатализа были открыты в 20-м веке [46-49], интенсивное внедрение фторедокс-катализа в органический синтез началось с работ МакМиллана, Найсвича и Юна в 2008 году [27, 50-52]. Активное внедрение фотокатализа в лабораторную практику во многом связано с доступностью оборудования для проведения облучения – светоизлучающих диодов (LEDs) с различной длиной волны видимого спектра и регулируемой мощностью. В настоящее время в распоряжении химиков имеются источники света различной конфигурации (LED-ленты, панели, фонари и т.д.), что позволяет конструировать различные фотореакторы, обеспечивая облучение сосудов различного объема «в колбе» [53-54] или проведение реакции «в потоке» [55-60]. С другой стороны, фторедокс-катализ предполагает использование видимого света, что позволяет использовать обычную стеклянную лабораторную посуду, в то время как для классических фотохимических реакций характерно использование сложной кварцевой посуды из-за проведения фотохимических реакций в УФ-диапазоне [54-55, 61].

В свете вышесказанного представляется закономерным, что использование облучения в металлокомплексном катализе началось именно с классических Pd-катализируемых реакций кросс-сочетания. Первые работы в этом направлении начались до активного использования диодов в практике органического синтеза и посвящены влиянию УФ-облучения на ход реакций кросс-сочетания без использования фотокатализаторов [62-66]. Известны примеры фотоускорения в Pd-катализируемых реакциях: Судзуки-Мияуры, Стилле, а также в реакции Хека (Таблица 1).

Таблица 1. Фотоускоряемые Pd-катализируемые реакции кросс-сочетания.



№	Реакция	PC (мольн.%)	[Pd]/L (мольн.%)	Облучение	t (°C)	Выход (%)	Лит-ра		
1	Судзуки-Мияуры	без PC	Pd(OAc) <sub>2</sub> / L1 (1/4)	В темноте	25	45	[64]		
				В темноте	75	71			
				УФ (361-375 нм, 3Вт)	25	71			
2	Стилле	без PC	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> / L1 (1/4)	В темноте	25	32	[64]		
				УФ (361-375 нм, 3Вт)	25	62			
				В темноте	140	15 <sup>1</sup>			
3	Мизороки-Хека	без PC	Pd(OAc) <sub>2</sub> (0.1)	Видимый свет (400-700 нм, 150 Вт)	140	23 <sup>1</sup>	[63]		
				УФ (170-230 нм, 150 Вт)	140	69 <sup>1</sup>			
				Ru(bpy) <sub>3</sub> <sup>2</sup> (3)	Pd(OAc) <sub>2</sub> (5)	В темноте	25 <sup>3</sup>	<10	[66]
				Синие светодиоды (~450 нм, 0.72 Вт)	25 <sup>3</sup>	95 <sup>4</sup>	[66]		
4	Соногасиры	Ru(bpy) <sub>3</sub> <sup>2</sup> (8)	Pd(MeCN) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> / L2 (4/4)	В темноте	25 <sup>5</sup>	14	[65]		
				Видимый свет (420-800 нм, 150 Вт)	25 <sup>5</sup>	95	[65]		

<sup>1</sup> Выход двух изомеров Z+E; <sup>2</sup> добавка Et<sub>3</sub>N в качестве основания и тушителя возбужденного состояния фотокатализатора, ДМФА использовали как растворитель; <sup>3</sup> реакцию проводили 35 часов; <sup>4</sup> преимущественное образование Z-изомера (Z/E = 14); <sup>5</sup> реакцию проводили 8 часов.

В работе [64] были впервые исследованы реакции Судзуки-Мияуры и Стилле под действием ближнего УФ-облучения (Табл. 1, №1,2). Интересно, что в качестве лигандов для Pd-прекурсоров авторами использовались фосфины с расширенной  $\pi$ -системой, которые оказались фотоактивными. Лучшим лигандом, который обеспечивал высокую селективность реакции был антрацен-содержащий **L1** (Табл. 1, №1,2). Хотя обе исследуемые реакции кросс-сочетания проходили без облучения в этих условиях, при комнатной температуре, они значительно ускорялись при облучении (Табл. 1, №1,2). Контрольный эксперимент в модельной реакции Судзуки, проводимый в темноте, но при 75°C (Табл. 1, №1), позволил авторам работы выдвинуть гипотезу о влиянии облучения на реакцию. Поскольку результаты опытов: а) при облучении, 25°C и б) в темноте, 75°C оказались одинаковыми по селективности и выходу продукта реакции, механизм изучаемых реакций кросс-сочетания не был пересмотрен в условиях облучения. Наблюдаемое ускорение реакций под действием УФ-облучения было объяснено локальным разогревом реакционной смеси, в результате безизлучательной (тепловой) релаксации фотоактивного фосфинового лиганда. Это явление описано в литературе [67-69].

Авторы работы [63] впервые изучали реакцию Хека под действием УФ/видимого облучения (Табл. 1, №3). В отличие от предыдущей работы, главной задачей данного исследования было подчеркнуть, что механизм Pd-катализируемой реакции отличается при облучении от своего классического варианта (при «термической активации»). Реакции проводили при высокой температуре 140°C и небольшой загрузке палладиевого катализатора (0.1 мольн.%), чтобы исключить влияние температурного фактора на реакцию, как утверждалось в выше рассмотренной работе [64] (Табл. 1, №3). Данный подход принес свои результаты: в изучаемых условиях, даже в случае видимого света (400–700 нм, 150 Вт) наблюдалось небольшое ускорение реакции (Табл. 1, №3). Как ожидалось, УФ-облучение (170–230 нм, 150 Вт), даже в таких жестких условиях реакции, по-прежнему значительно (~ в 5 раз) ускоряет реакцию (Табл. 1, №3). Авторы работы высказали предположение, что облучение ускоряет восстановление Pd(II)-предкатализатора в Pd(0), а также способствует ключевым стадиям каталитического цикла реакции Хека: окислительному присоединению арилгалогенида к Pd(0) и восстановительному элиминированию из комплекса Pd(II) [63]. Данное предположение было основано на известных работах по фотофизике фосфиновых комплексов палладия [70-74], в которых, помимо больших времен жизни возбужденных состояний этих комплексов, отмечено фото-промотируемое окислительное присоединения хлорбензола к комплексу  $[Pd(PPh_3)_4]$ , которое, по-видимому, носит радикальный характер.

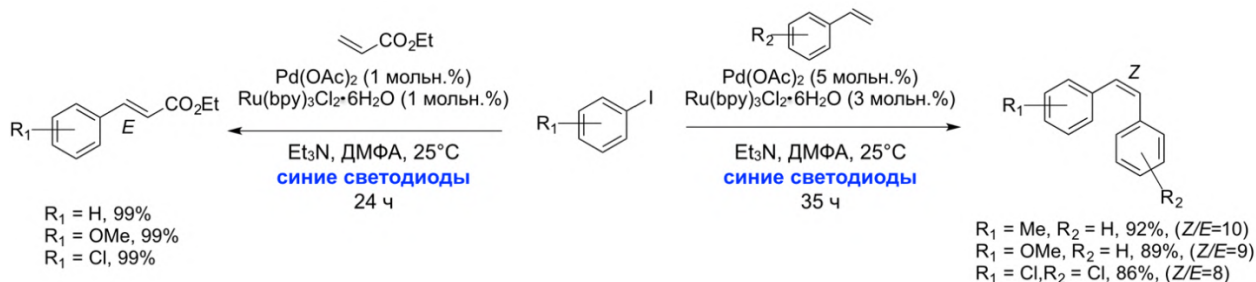
Другое важное наблюдение было сделано в работе [74]: авторы зафиксировали образование Pd(I) мостиковых комплексов, в результате фото-окислительного

присоединения арилгалогенидов к биядерному комплексу Pd(0) с метилен-бис-(дифенилфосфин)овым лигандом. Невозможно игнорировать и другое наблюдение в работе [63], которое связано с современными фотокаталитическими исследованиями. Авторы этой работы также проводили изучаемую реакцию Хека в присутствии добавки формиата натрия, при УФ-облучении. Это позволило снизить температуру проведения синтеза до 90°C. При этом в темноте в аналогичных условиях, продукт реакции не был обнаружен даже в следовых количествах, что указывает на решающую роль облучения для запуска реакции.

Принимая во внимание современные работы по фотокатализу с использованием формиатов щелочных металлов [75-77], можно предположить, что УФ-облучение (при повышенной температуре) способствует образованию анион-радикала  $\text{CO}_2^{\bullet-}$ , который является сильным одноэлектронным восстановителем (RedOx потенциал  $-2.2$  В), и, несомненно, способен восстанавливать Pd(II) прекурсор. Таким образом, описанный в работе протокол реакции Хека, с использованием формиата натрия под действием УФ-облучения [63] является, возможно, первой работой, где эта реакция происходит через фото-генерацию активного восстановителя ( $\text{CO}_2^{\bullet-}$ ).

Использование УФ-облучения положило начало исследованиям реакций кросс-сочетания с использованием нового способа воздействия. Однако известно, что такое облучение является достаточно жестким и может привести к деградации исходных реагентов, нежелательным перегруппировкам или изомеризации продуктов реакций [47-48]. Поэтому большой интерес представляет использование видимого света, как мягкого и доступного источника энергии. Комплексы палладия поглощают видимый свет неэффективно, поэтому реакции кросс-сочетания под действием видимого света возможно проводить только с помощью фотокатализаторов, запуская при этом процессы переноса энергии (фотосенсибилизация, EnT) или переноса электрона (SET) [78].

В работе [66] была впервые исследована реакция Хека в условиях дуального катализа  $\text{Ru}(\text{bpy})_3/[\text{Pd}]$  в безлигандном варианте (Табл. 1, №3). С помощью описанной каталитической системы с добавкой триэтиламина, в качестве тушителя возбужденного состояния Ru-фотокатализатора, продукты реакции были получены с высокими выходами и селективностью в мягких условиях: при комнатной температуре и облучении синими светодиодами малой мощности (0.72 Вт). В данной работе получена большая библиотека этил-(*E*)-циннаматов с высокими выходами и селективностью (Рисунок 3).



**Рисунок 3.** Реакция Хека в условиях металлофоторедокс катализа  $\text{Ru}(\text{bpy})_3/[\text{Pd}]$  [66].

Однако было найдено, что селективность в синтезе различных стильбенов наблюдается противоположная, с образованием преимущественно (*Z*)-изомеров. Авторы работы выяснили, что в присутствии рутениевого фотокатализатора, полученный в ходе синтеза (*E*)-стильбен способен превращаться в (*Z*)-изомер с высокой селективностью (Рисунок 3). Это было использовано для синтеза представительной выборки (*Z*)-стильбенов различного строения по данному каскадному превращению: реакция Хека с последующей изомеризацией.

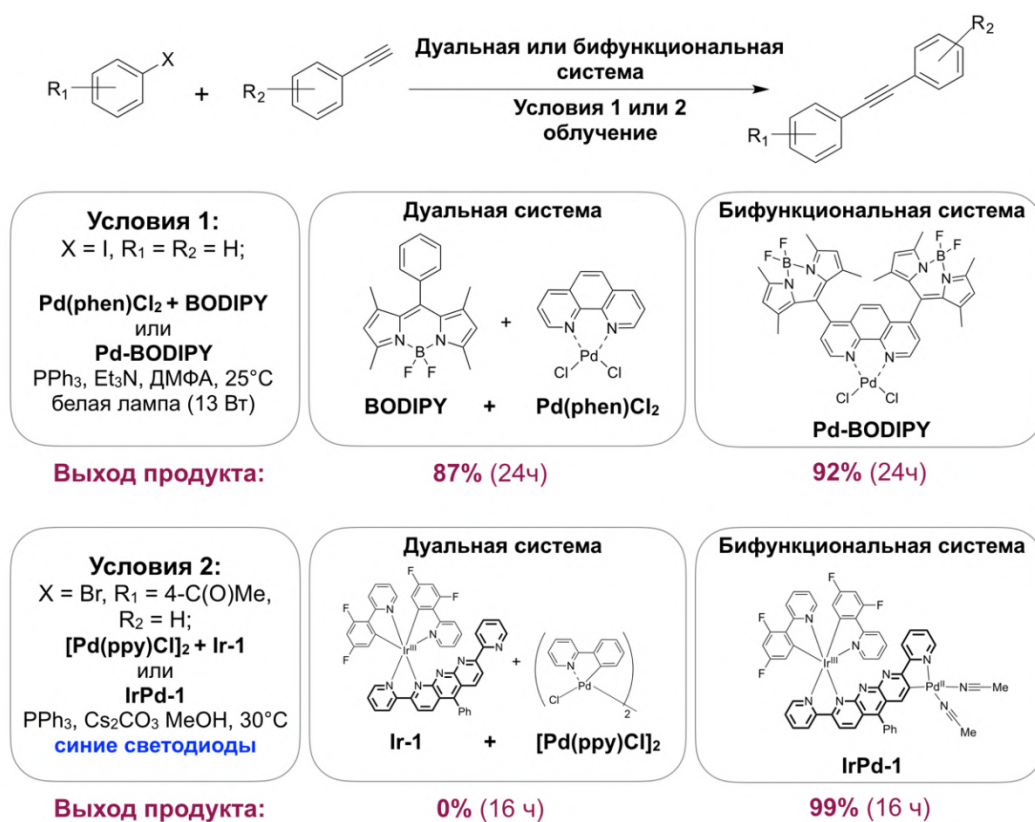
Для подтверждения механизма реакции авторами также было проведено множество контрольных экспериментов. Без добавки триэтиламина реакция не происходит, что указывает на реализацию цикла восстановительного тушения фотокатализатора, на этапе генерирования активных частиц палладия. В темноте реакция практически подавляется, но продолжается при дальнейшем облучении, что свидетельствует о ее фотокаталитическом характере. Интересным оказался опыт с добавлением капли ртути («ртутный тест»). В этих условиях реакция не идет, что свидетельствует об образовании наночастиц палладия. Этот результат подтверждается авторами работы также с использованием электронной микроскопии ТЕМ.

Использование дуального катализа ( $\text{PC}/[\text{Pd}]$ ) в реакции Хека получило бурное развитие, этот подход был реализован для различных субстратов (включая процессы «формальной реакции Хека» с пространственно затрудненными алкилгалогенидами), при использовании как гомогенных (металло- и органофотокатализаторов), так и гетерогенных фотокатализаторов [79-81]. Интересно, что использование только фосфиновых палладиевых комплексов при облучении без фотокатализатора в данной реакции также получило свое развитие. Так, этот подход позволил вводить в реакцию сочетания третичные алкилгалогениды, в том числе хлориды [82-84].

Значительный прогресс достигнут в реализации различных подходов к проведению реакции Соногасиры под действием видимого света [85]. Работа [65] является первым известным в литературе примером использования дуального катализа  $\text{Ru}(\text{bpy})_3/[\text{Pd}]$  в реакции Соногасиры (без использования комплексов меди) под действием видимого света

(Табл. 1, №4). Отметим, что в этом случае триэтиламин использовался одновременно в качестве тушителя возбужденного состояния  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^*$  и основания. Хотя для стабилизации активных форм палладия и требовалась добавка трис(*трет*-бутил)фосфина, реакция в выбранных авторами условиях почти не происходит в темноте, но заметно ускоряется при облучении (видимый свет, 150 Вт) (Табл. 1, №4).

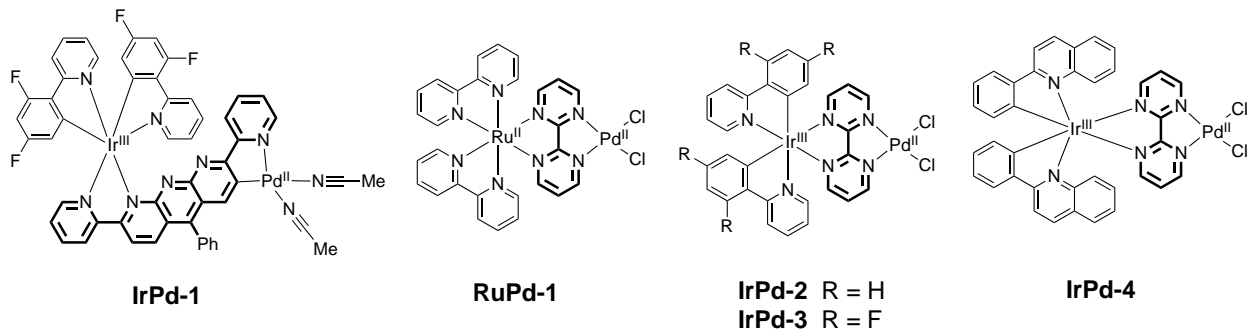
В последние годы в качестве одного из подходов к созданию более эффективных каталитических систем для данной реакции исследуется объединение металлокомплекса и фотокатализатора в одну молекулу [62, 86-87]. Авторы работы [62] продемонстрировали, что ковалентное связывание комплекса  $(\text{Phen})\text{PdCl}_2$  с BODIPY хромофором обеспечивает немного более высокую активность катализатора в изучаемой реакции (Рисунок 4). В работе [87] описана биметаллическая система **IrPd-1**, содержащая в своем составе палладицикл и Ir(III)-фотокатализатор. Она превосходит по активности соответствующую дуальную систему  $[\text{Ir}]/[\text{Pd}]$  в этой реакции. Следует отметить, что при использовании этой каталитической системы **Ir-1**/ $[\text{Pd}(\text{ppy})\text{Cl}]_2/\text{PPh}_3$  при облучении наблюдается количественное восстановление Ar-Br в Ar-H. Таким образом, связывание фотоактивного компонента и каталитического центра в один комплекс в данном случае позволяет повысить не только активность катализатора, но и селективность реакции.



**Рисунок 4.** Фотоускоряемая реакция Соногасиры в условиях металлофоторедокс катализа [62,87].

Хотя фотоускоряемая реакция Соногасиры (как в медном, так и безмедном вариантах) была реализована с различными фотокатализаторами: как гомогенными, так и гетерогенными (неорганическими полупроводниками), механизм этой реакции при облучении так и не был детально изучен [85].

В последние годы было разработано несколько биядерных фотокаталитических систем для реакции Судзуки-Мияуры под действием видимого света [87-89]. Изучаемые в данных работах системы представлены на рисунке 5. Основные данные об их каталитической активности приведены в таблице 2.



**Рисунок 5.** Фотокаталитические системы на основе биядерных комплексов для реакций Судзуки-Мияура и Соногасиры под действием видимого света.

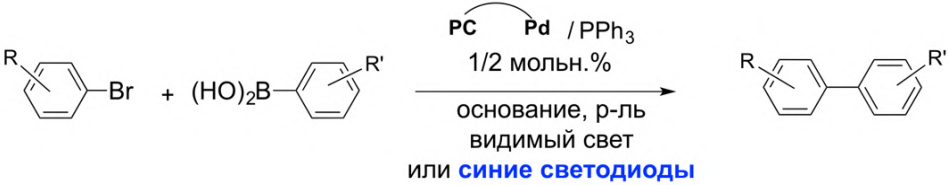
Авторы работы [88] изучили активность комплекса **RuPd-1**, содержащего 2,2-бипириимидин в качестве мостикового лиганда в реакции Судзуки-Мияуры. Авторы показали, что биядерный комплекс обеспечивает в 2 раза большую активность катализатора (TON), чем отдельная каталитическая система  $(\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})^{2+}/\text{Pd}(\text{bpy})\text{Cl}_2)$ , причем только под действием видимого света (Табл. 2, № 1-4).

Без облучения разницы в каталитической активности не было зафиксировано. Несмотря на малые значения TON и выходов продукта, данная работа наглядно продемонстрировала принципиально более высокую каталитическую активность биядерных фотокатализаторов по сравнению с ковалентно-несвязанными (дуальными системами). Авторы предполагают, что наличие связанного фотосенсибилизатора позволяет быстрее генерировать Pd(0) комплекс, непосредственно активный в реакции.

Авторы работы [89] изучили в реакции Судзуки-Мияура иридий-содержащие биядерные комплексы **IrPd-2–IrPd-4** (Рис. 5, Таблица 2, №5-10), также содержащие в качестве мостикового лиганда 2,2'-дипириимидин. Было установлено, что наибольший выход реакции обеспечивает комплекс Ir с  $\pi$ -расширенной системой **IrPd-4**. Также авторы изучили активность катализатора **RuPd-1** в подобранных ими условиях и показали, что он позволяет получать хороший выход целевого продукта, сравнимый с использованием комплексов иридия. Авторами было установлено, что каталитическая активность комплексов падает

более чем в 2 раза при отсутствии облучения, что подтверждает вклад фотокаталитического процесса в протекание реакции.

**Таблица 2.** Фотоускоряемая реакция Судзуки-Мияуры с дуальными фотокаталитическими системами и биядерными комплексами



№	R	R'	Условия	Выход, %	Лит-ра
1	H	H	<b>RuPd-1</b> /PPh <sub>3</sub> , (1/2 мольн.%) K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , EtOH, 25°C, видимый свет	10	[88]
2	H	H	<b>RuPd-1</b> /PPh <sub>3</sub> , (1/2 мольн.%) K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , EtOH, 25°C, в темноте	6	[88]
3	H	H	Ru(bpy) <sub>2</sub> (bpm) <sup>2+</sup> / Pd(bpy)Cl <sub>2</sub> /PPh <sub>3</sub> (1/1/2 мольн.%) K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , EtOH, 25°C, видимый свет	6	[88]
4	H	H	Pd(bpy)Cl <sub>2</sub> /PPh <sub>3</sub> (1/2 мольн.%) K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , EtOH, 25°C, видимый свет	5	[88]
5	Me	H	<b>RuPd-1</b> /PPh <sub>3</sub> , (2.5/5 мольн.%) Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , ДХМ-EtOH, 25°C, синие светодиоды	80	[88]
6	Me	H	<b>IrPd-2</b> /PPh <sub>3</sub> , (2.5/5 мольн.%) Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , ДХМ -EtOH, 25°C, синие светодиоды	86	[89]
7	Me	H	<b>IrPd-3</b> /PPh <sub>3</sub> , (2.5/5 мольн.%) Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , ДХМ -EtOH, r.t., синие светодиоды	54	[89]
8	Me	H	<b>IrPd-4</b> /PPh <sub>3</sub> , (2.5/5 мольн.%) Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , ДХМ -EtOH, r.t., синие светодиоды	93	[89]
9	Me	H	<b>IrPd-4</b> /PPh <sub>3</sub> , (2.5/5 мольн.%) Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , ДХМ -EtOH, r.t., синие светодиоды	40	[89]
10	Me	H	Ir(pq) <sub>2</sub> (bpy) <sup>+</sup> /Pd(bpm)Cl <sub>2</sub> / PPh <sub>3</sub> (2.5/2.5/5 мольн.%) Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , ДХМ -EtOH, r.t., синие светодиоды	75	[87]
11	MeC(O)	Me	<b>IrPd-1</b> /PPh <sub>3</sub> , (1/2 мольн.%) Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , MeOH, 30 С, синие светодиоды	99	[87]
12	MeC(O)	Me	<b>Ir-1</b> /[Pd(ppy)Cl] <sub>2</sub> /PPh <sub>3</sub> (1/1/2 мольн.%) Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , MeOH, 30 °С, синие светодиоды	35	[87]
13	Me	Me	<b>IrPd-1</b> /PPh <sub>3</sub> , (1/2 мольн.%) Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , MeOH, 30 С, синие светодиоды	98	[87]
14	CN	Me	<b>IrPd-1</b> /PPh <sub>3</sub> , (1/2 мольн.%) Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , MeOH, 30 С, синие светодиоды	98	[87]
15	OMe	Me	<b>IrPd-1</b> /PPh <sub>3</sub> , (1/2 мольн.%) Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , MeOH, 30 С, синие светодиоды	78	[87]

Также важную роль играет добавка фосфинового лиганда, который, по-видимому, стабилизирует каталитически активный комплекс Pd(0). С помощью предложенной каталитической системы авторами были получены 12 замещенных бифенилов с хорошими выходами (78–93%). Механизм реакции в работе не был детально изучен. Предполагается, что перенос энергии с возбужденного комплекса иридия на палладий способствует восстановлению последнего в Pd(0), который участвует в каталитическом цикле. Переход катализатора в возбужденное состояние облегчает окислительное присоединение и восстановительное элиминирование, что в итоге приводит к увеличению активности катализатора под действием видимого света.

В 2022 году в работе [87] авторами была изучена каталитическая активность биядерного комплекса **IrPd-1** в реакции Судзуки-Мияуры под действием видимого света (Табл. 2, №11-15). Реакция происходит ~в 3 раза быстрее в случае использования биметаллической системы, в сравнении с дуальной фотокаталитической системой (Табл. 2, №11,12).

### **2.3. Особенности реакций кросс-сочетания при облучении светом**

На основании рассмотренных в предыдущей части Pd-катализируемых реакций кросс-сочетания под действием света в присутствии и без фотокатализаторов, можно отметить, что использование облучения, а также фотосенсибилизаторов, позволяет повысить скорость реакций, а также проводить ее при более низкой температуре (в том числе при комнатной). Однако, механизмы реакций кросс-сочетания при облучении по-прежнему остаются дискуссионными.

Активность гомогенных каталитических систем в Pd-катализируемых реакциях кросс-сочетания во многом складывается из параметров двух процессов: восстановления палладиевого прекурсора в каталитически активные формы (окислительно-восстановительный процесс) и непосредственно каталитической реакции (редокс-нейтральный процесс) [90-91]. Облучение системы и наличие фотокатализатора могут оказывать влияние на каждый из этих процессов.

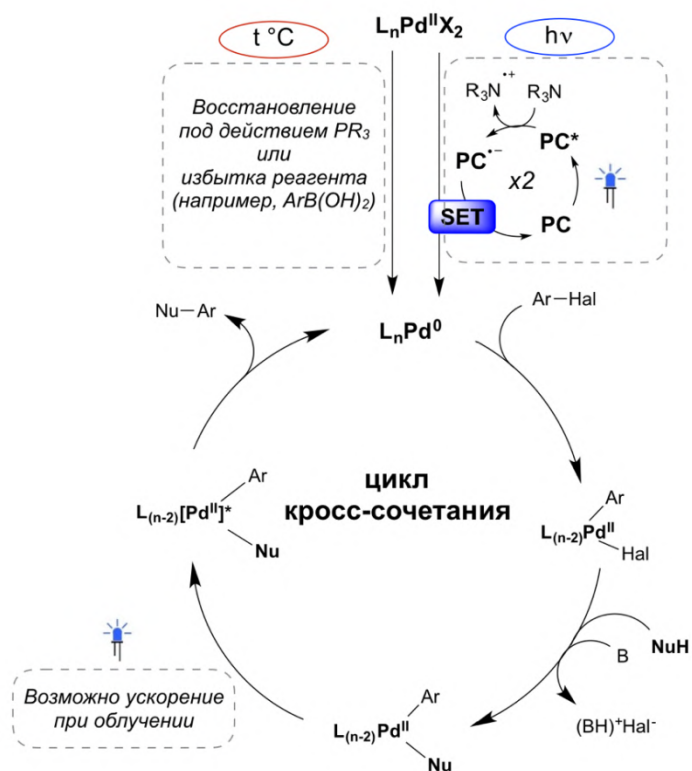
В классических реакциях кросс-сочетания Pd(II) восстанавливается в Pd(0) при нагревании под действием таких восстановителей, как фосфиновые лиганды или избыток реагентов (например, арилборные кислоты). В этих условиях эффективность восстановления палладия регулируется: а) природой палладиевого прекурсора, б) природой растворителя, в) температурой и г) природой фосфинового лиганда. При проведении кросс-сочетания под действием облучения, восстановление палладия происходит в результате фоторедокс-процесса в мягких условиях (с участием фотокатализатора или возбужденного состояния Pd-

комплекса). При использовании дуальной каталитической системы PC/[Pd] под действием видимого света скорость восстановления палладия зависит от: а) длины волны и мощности облучения, б) природы фотокатализатора (время жизни, коэффициент поглощения, редокс-потенциалы), в) наличия внутренних восстановителей (тушителей возбужденного состояния PC), г) эффективности взаимодействия компонентов каталитической системы между собой (например, наличие ковалентного связывания PC–[Pd]).

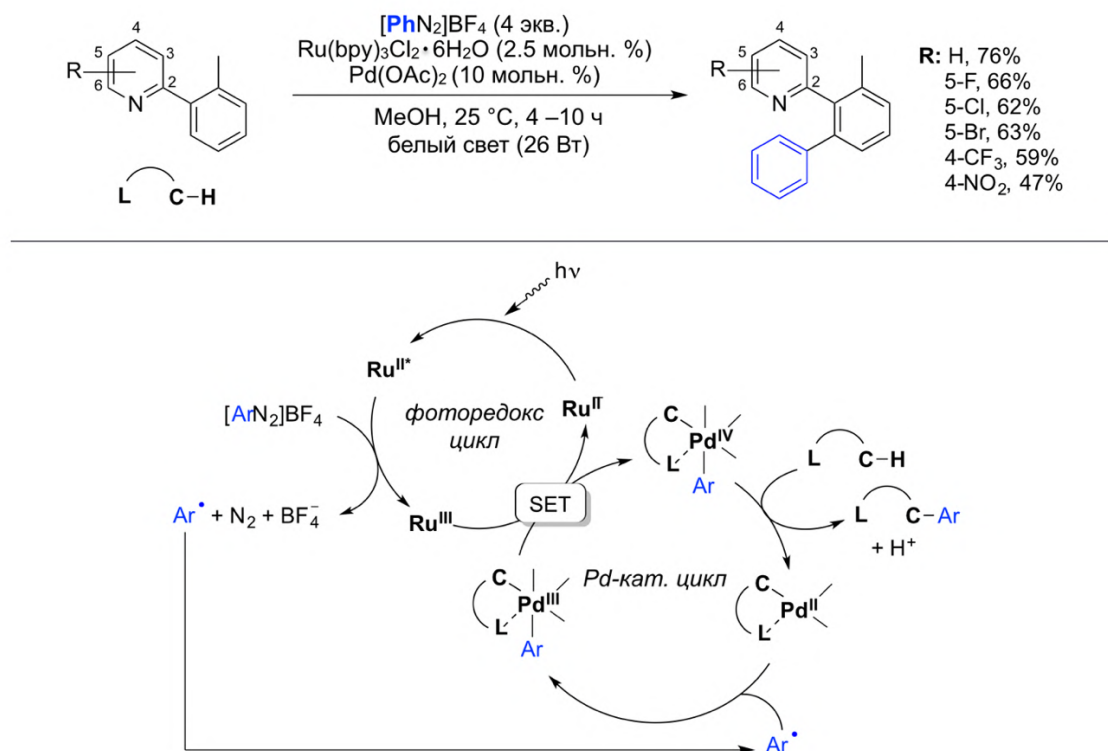
Таким образом, воздействие светом является новым рычагом «настройки» эффективности металлокатализатора. Фотокатализ позволяет не только генерировать каталитически активные формы металла в мягких условиях, но и эффективно управлять скоростью этого процесса, путем выбора мощности и длины волны облучения. Отметим, что скорость генерации Pd(0) является одним из ключевых факторов, определяющим эффективность каталитической системы: как слишком медленное, так и слишком быстрое высвобождение активных форм палладия может быть препятствием полного протекания реакции [92].

Влияние облучения на стадии цикла кросс-сочетания экспериментально исследовано мало и носит, нередко, гипотетический характер. Механизм реакций кросс-сочетания в условиях дуального катализа PC/[Pd] под действием видимого света все еще является предметом исследований, и в большинстве перечисленных выше работ сам цикл кросс-сочетания не пересматривается. Однако, ранние работы, посвященные изучению фотохимии индивидуальных комплексов палладия с различными лигандами (фосфиновыми или полипиридиновыми) позволяют заключить, что, в результате переноса энергии с PC на комплексы палладия возможно ускорение следующих стадий цикла: а) окислительного присоединения (в случае мощного облучения, с приобретением радикального характера процесса), б) восстановительного элиминирования (переход комплекса Pd(II)\* в возбужденное состояние облегчает этот процесс).

Перечисленные особенности фотоускоряемых Pd-катализируемых реакций кросс-сочетания в условиях дуального катализа в общем виде представлены на рисунке 6.



**Рисунок 6.** Механизм Pd-катализируемых реакций кросс-сочетания в общем виде, при двух вариантах активации: температурной и фоторедокс катализа.

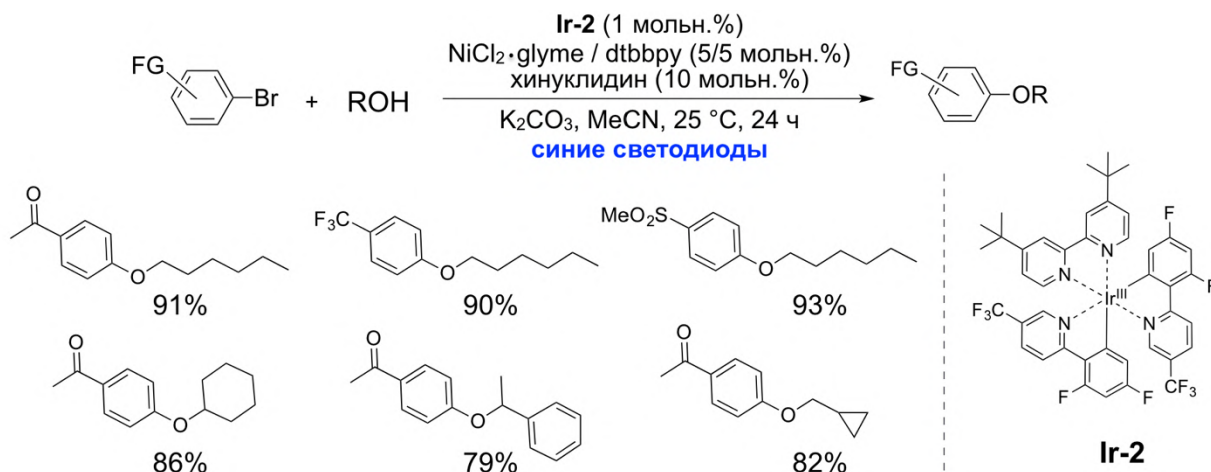


**Рисунок 7.** Pd-катализируемое CН-арилирование аренов солями диазония под действием видимого света [93].

В полной мере возможности дуального катализа проявились в реакциях, где фотокатализатор и металлокомплекс непосредственно взаимодействуют между собой (SET). Первым примером такого типа превращений в органическом синтезе стала именно Pd-катализируемая реакция: CН-арилирование аренов солями диазония под действием видимого света [93] (Рисунок 7).

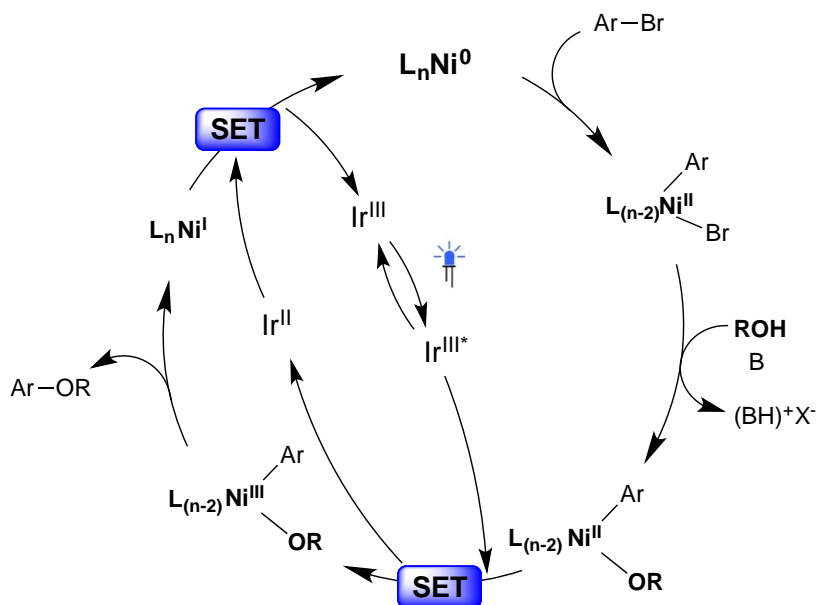
В отличие от классических реакций кросс-сочетания, реакции CН-активации протекают с участием комплексов Pd(II)/Pd(III)/Pd(IV) и требуют наличия направляющей группы в субстрате [94]. Эти реакции обычно требуют нагревания, однако авторам работы [93] удалось осуществить эту реакцию при комнатной температуре при облучении в присутствии каталитической системы Ru(bpy)<sub>3</sub>/Pd(OAc)<sub>2</sub>. Каждый компонент каталитической системы работает по своему циклу: Ru-фотокатализатор в возбужденном состоянии восстанавливает соль диазония с образованием арил-радикала, который входит в координационную сферу Pd(II) с образованием комплекса Pd(III). Фотокатализатор в состоянии Ru(III) окисляет палладий в комплекс Pd(IV), который в результате восстановительного элиминирования и лигандного обмена высвобождает продукт. В реакцию были введены арены с различными направляющими группами, что позволило получить с хорошими выходами представительный ряд замещенных бифенилов. Реакция не протекает без облучения и в отсутствие фотокатализатора, что указывает на ее фотокаталитический характер. Эта пионерская работа стала блестящей демонстрацией перспектив металлофоторедокс-катализа: фотокатализатор обеспечивает генерацию радикала в мягких условиях, а металлокомплекс связывает его и обеспечивает высокую селективность реакции [90, 95-96].

Следующий этап развития этой методологии, кардинально изменивший подход к реакциям кросс-сочетания, начался с работ МакМиллана [97]. Он показал на примере Ni-катализируемой реакции C–O сочетания принципиальное изменение механизма в условиях металлофоторедокс-катализа в присутствии систем PC/[Ni], назвав это явление «elusive organometallic mechanisms with photoredox catalysis» (Рисунок 8). Предложенная им фотокаталитическая система Ir-2/[Ni]/dtbbpy при облучении видимым светом позволила при комнатной температуре получить представительный ряд алкоксиаренов с высокими и отличными выходами.



**Рисунок 8.** Образование связи C(sp<sup>2</sup>)-O в условиях металлофоторедокс катализа [97].

Под действием фотоактивного комплекса возможна реализация одноэлектронных переносов (SET) с возбужденного комплекса Ir(III) на металлокомплекс никеля, на одной из стадий каталитического цикла.



**Рисунок 9.** Предполагаемый механизм C(sp<sup>2</sup>)-O фотокаталитического сочетания [97].

Сравнение потенциалов восстановления Ir(III)\* / Ir(II), Ir(III) / Ir(II) и Ni(III) / Ni(II) подтверждают эту гипотезу. Согласно ей, комплекс Ir(III) в основном каталитическом цикле кросс-сочетания дважды взаимодействует комплексом никеля (Рисунок 9). В возбужденном состоянии комплекс Ir(III)\* обеспечивает окисление комплекса Ni(II), а в восстановленном состоянии Ir(II) регенерирует катализатор Ni(0). Кроме того, теоретические расчеты указывают на то, что стадия восстановительного элиминирования эффективно протекает в случае комплекса никеля L<sub>n</sub>Ni(III)(OR)Ar и не реализуется в окислительном состоянии комплекса L<sub>n</sub>Ni(II)(OR)Ar [28].

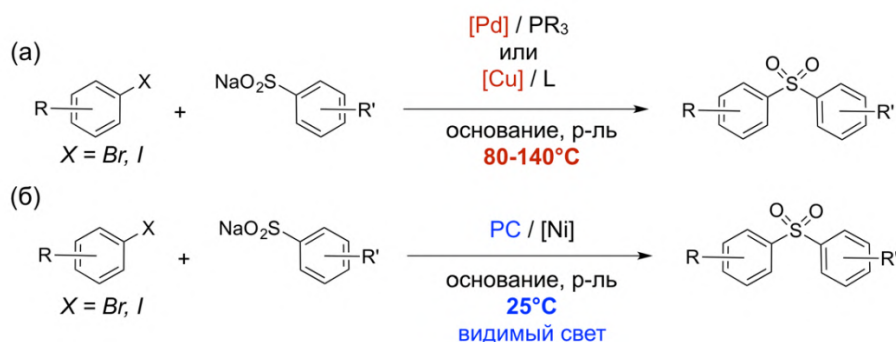
Стадия окисления Ni(II) в Ni(III), под действием комплекса Ir(III)\* в возбужденном состоянии, является ключевым этапом каталитического цикла, поскольку далее следует термодинамически разрешенный и кинетически легко осуществимый процесс восстановительного элиминирования с образованием продукта сочетания.

В предшествующих работах никель-катализируемые реакции кросс-сочетания протекали по механизму, аналогичному Pd-катализируемым реакциям, в соответствии с циклом Ni(0)/Ni(II) и требовали нагревания. Именно использование фоторедокс-катализаторов дало возможность получать в ходе реакции комплексы Ni(III) и проводить восстановительное элиминирование при комнатной температуре. Таким образом, работы МакМиллана и другие последовавшие исследования в этой области вдохнули новую жизнь в реакции кросс-сочетания, положив основу использования методологии дуального катализа PC/[M] в мягких условиях под действием видимого света. Реакции между арилгалогенидами и нуклеофилами различной природы, такими как тиолы, спирты, фосфиты и амины, в условиях металлафоторедокс-катализа перешли на новый этап своего развития: теперь они могут проводиться с использованием неблагородных металлов (Ni, Cu и т.д.) вместо более дорогого палладия, а также без использования сложных фосфиновых лигандов, вместо которых используются более стабильные N-лиганды. Это сделало синтез не только экологичным и энергоэффективным, но и экономичным [98-99]. Благодаря возможности одноэлектронных переносов в мягких условиях могут быть получены недоступные ранее интермедиаты. В результате, использование дуального катализа также позволило открыть другие реакции, с механизмами, принципиально отличающиеся от классического кросс-сочетания.

Данные реакции являются достойной альтернативой классическим палладий-катализируемым процессам с использованием дорогостоящих фосфиновых лигандов. Особый интерес эти реакции представляют для образования связей C(sp<sup>2</sup>)-S(O<sub>2</sub>) и C(sp<sup>2</sup>)-N, так как они востребованы на этапах синтеза биологически активных соединений и лекарств, а также агрохимических реагентов [40, 100-104]. Реакции сочетания с образованием этих связей активно изучаются в настоящее время и, несомненно, займут достойное место в промышленности. Поэтому далее в настоящем обзоре будут подробно рассмотрены реакции образования связей в синтезе диарилсульфонов и ариламинов с использованием Ni/фоторедокс-катализа.

## 2.4. Образование связи C(sp<sup>2</sup>)-S(O<sub>2</sub>) в условиях Ni/фоторедокс-катализа

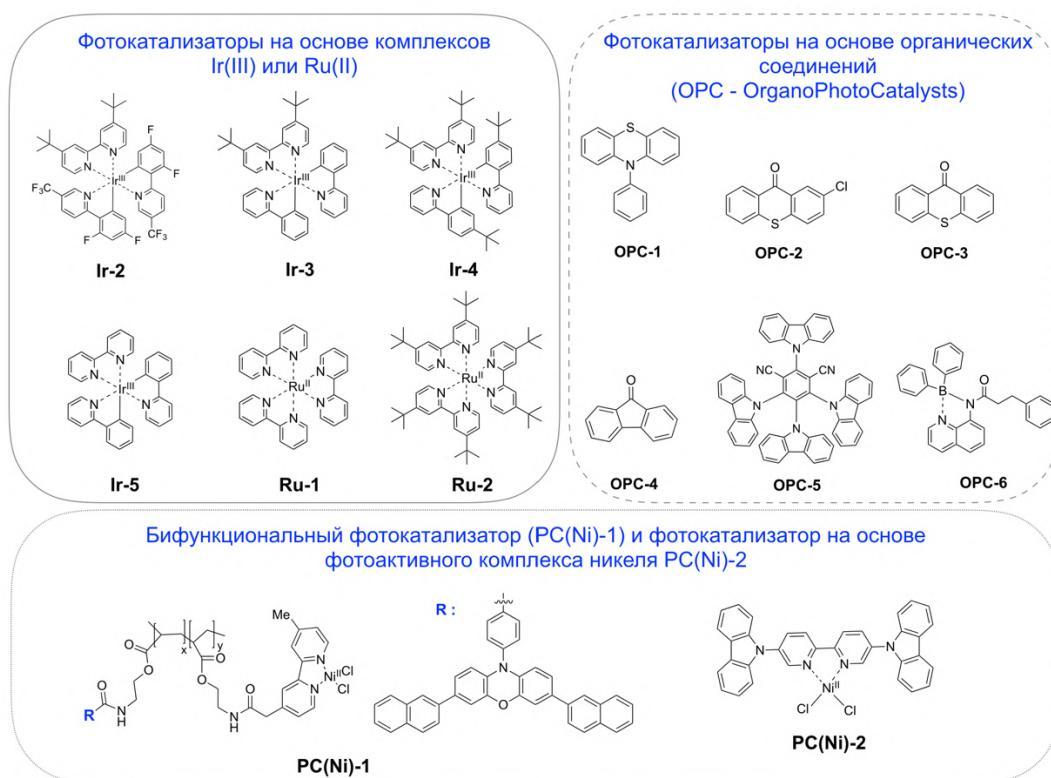
Замещенные диарилсульфоны находят широкое применение в качестве биологически активных соединений, лекарств и агрохимических реагентов [101, 105-112]. Классические методы их получения основаны на реакции Фриделя-Крафтса [113-115], окислении диарилсульфидов [116-117], а также реакциях кросс-сочетания, катализируемых комплексами палладия [118] и меди [119]. В синтезе диарилсульфонов фотокатализ проявил себя особенно ярко, обеспечивая мягкие условия превращений различных серосодержащих производных [116-117]. В качестве исходных субстратов в синтезе диарил- и арилвинилсульфонов с образованием связи C-S используются сульфохлориды, сульфиновые кислоты, сульфонилгидразиды или сульфиды щелочных металлов. Целевые продукты могут быть получены с использованием C-H фото-функционализации различных активированных ароматических соединений, а также кросс-сочетания галогенаренов под действием видимого света. Также диарилсульфоны образуются при фотоокислении диарилсульфидов, однако данный метод в основном используется для синтеза сульфоксидов. Особое развитие получила реакция кросс-сочетания между арилгалогенидами и арилсульфинатами натрия. В отличие от разработанных ранее методов Pd- или Cu-катализа (при повышенной температуре 80–140 °С), дуальный катализ при облучении видимым светом позволяет использовать более дешевые каталитические системы на основе Ni в комбинации с мягкими условиями проведения синтеза (25 °С), что делает синтез более экологичным и экономичным (Рисунок 10).



**Рисунок 10.** Арилирование сульфидов натрия арилгалогенидами в условиях: (а) Pd- или Cu-катализа при повышенной температуре; (б) в условиях Ni/фоторедокс-катализа при облучении.

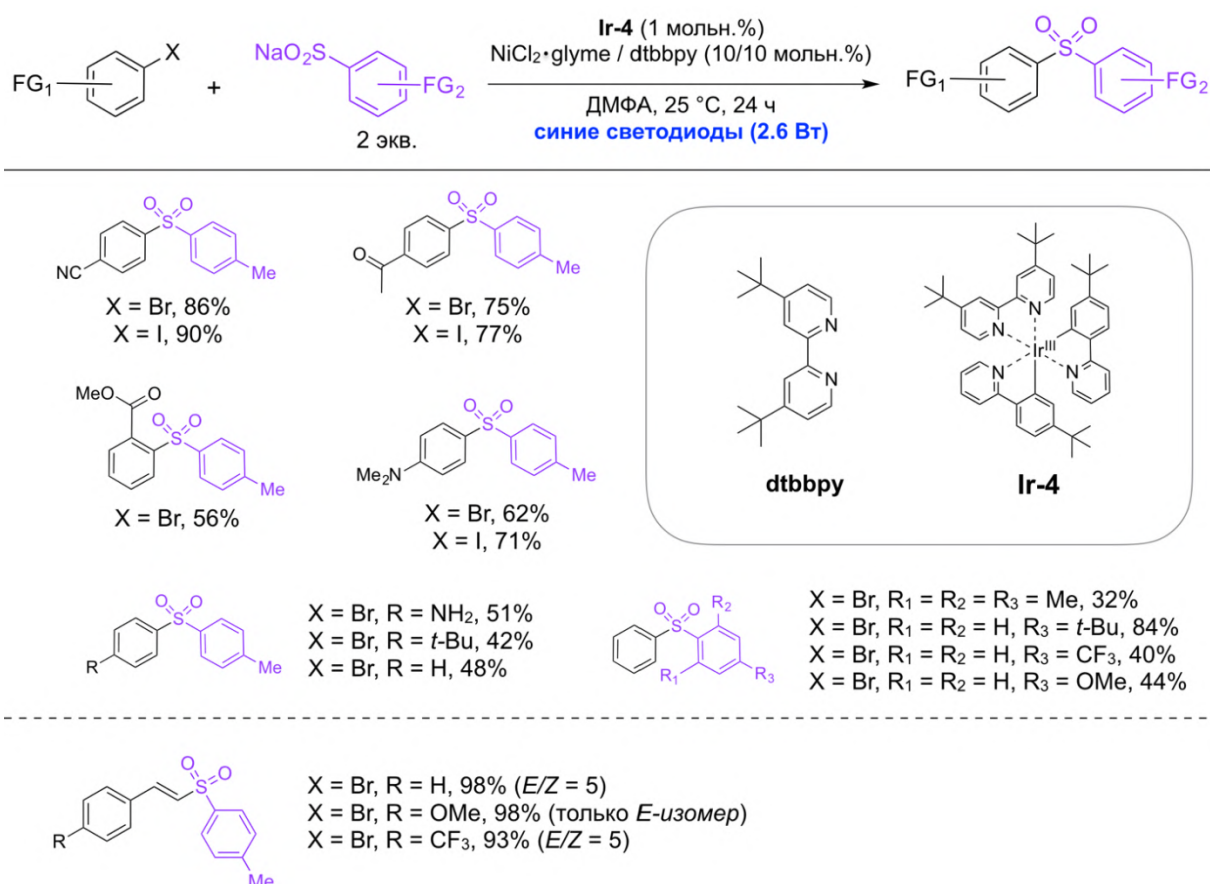
Известные фотокатализаторы для арилирования арилсульфинатов натрия арилгалогенидами в условиях Ni/фоторедокс катализа представлены на рисунке 11. В литературе описано использование как металлокомплексных, так и органокатализаторов в данном превращении, а также гибридного материала **PC(Ni)-1** и фотоактивного комплекса никеля **PC(Ni)-2** [120-122]. Известно также использование фотоактивных комплексов меди(I)

для данной реакции, однако их эффективность пока уступает известным дуальным системам PC/Ni [123].



**Рисунок 11.** Фотокатализаторы для Ni/фоторедокс модификации арилгалогенидов под действием видимого света.

В группе Рюпинга была впервые разработана реакция Ni-катализируемого сочетания арил- и винилгалогенидов с арилсульфинатами натрия под действием видимого света (Рисунок 12) [124]. Наиболее эффективной каталитической системой в сочетании *n*-бромбензонитрила с *n*-тозилсульфинатом натрия оказалась комбинация фотокатализатора **Ir-4** (1 мольн.%), избытка никелевого прекурсора NiCl<sub>2</sub>•glyme (10 мольн.%) и 4,4'-ди-*трет*-бутил-2,2'-бипиридина (dtbbpy, 10 мольн.%) в качестве лиганда для никеля. Реакцию проводили при двухкратном избытке арилсульфината в ДМФА, при комнатной температуре и облучении синими светодиодами (2.6 Вт лента) в течение 24 часов.



**Рисунок 12.** Ni/фоторедокс сочетание арил- и винилгалогенидов с арилсульфинатами натрия под действием видимого света [124].

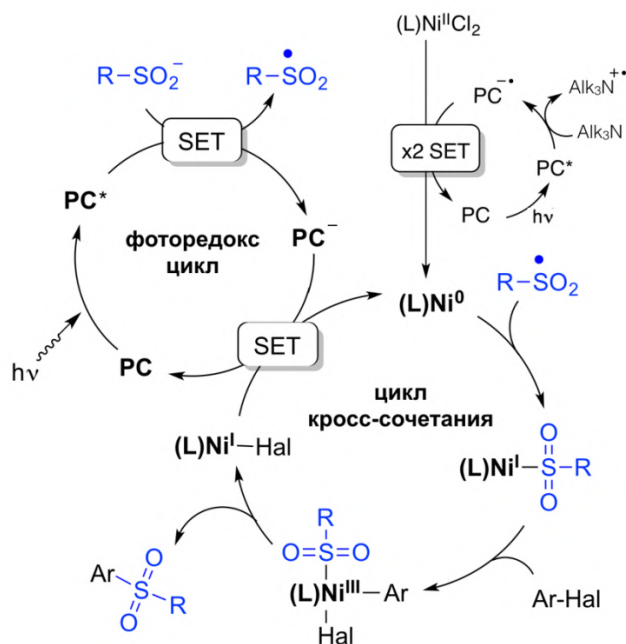
Наличие кислорода воздуха значительно снижало выход модельного продукта сочетания, поэтому авторы проводили дегазацию реакционной смеси. Стоит отметить, что при оптимизации условий реакции были протестированы различные фотокатализаторы **Ir-2,3**, **Ru-1,2** включая органофотокатализатор **OPC-1**. Хотя активность этих систем уступала **Ir-4**, важно, что все они позволяли получить продукт модельной реакции с выходом 60-75% за 24 часа облучения.

В найденных оптимизированных условиях авторами получены диарил- и арилвинилсульфоны различного строения (Рисунок 12). Наличие электроноакцепторных заместителей в исходном арилбромиде облегчает сочетание и позволяет получить продукты с хорошими выходами. Стерический фактор оказался значимым для проведения реакции. Наличие заместителя *орто*-положении к реакционному центру, даже электроноакцепторного, резко снижает выход желаемого продукта сочетания. Аналогично выход снижается, если два метильных заместителя находятся в *орто*-положении к сульфидной группе в исходной соли. Наличие донорных заместителей в исходном арилбромиде значительно снижает скорость реакции: в этих случаях авторам не удалось получить целевые продукты сочетания с выходами больше, чем 50% за 24 часа облучения. В

этом случае введение в реакцию более реакционноспособных арилиодидов позволяет увеличить выходы продуктов реакции (Рисунок 12). Также было изучено влияние заместителей в исходном арилсульфинате. Лучше всего в реакцию вступают (алкиларил)сульфинаты, если заместители не создают стерических препятствий. При этом наличие как электронодонорных, так и электроноакцепторных заместителей в исходном арилсульфинате резко снижают выход продукта сочетания. Винилбромиды успешно вступают в данную реакцию в аналогичных условиях и позволяют получить продукты сочетания, содержащие транс-двойную связь, с высокой стереоселективностью и выходами близкими к количественным (Рисунок 12).

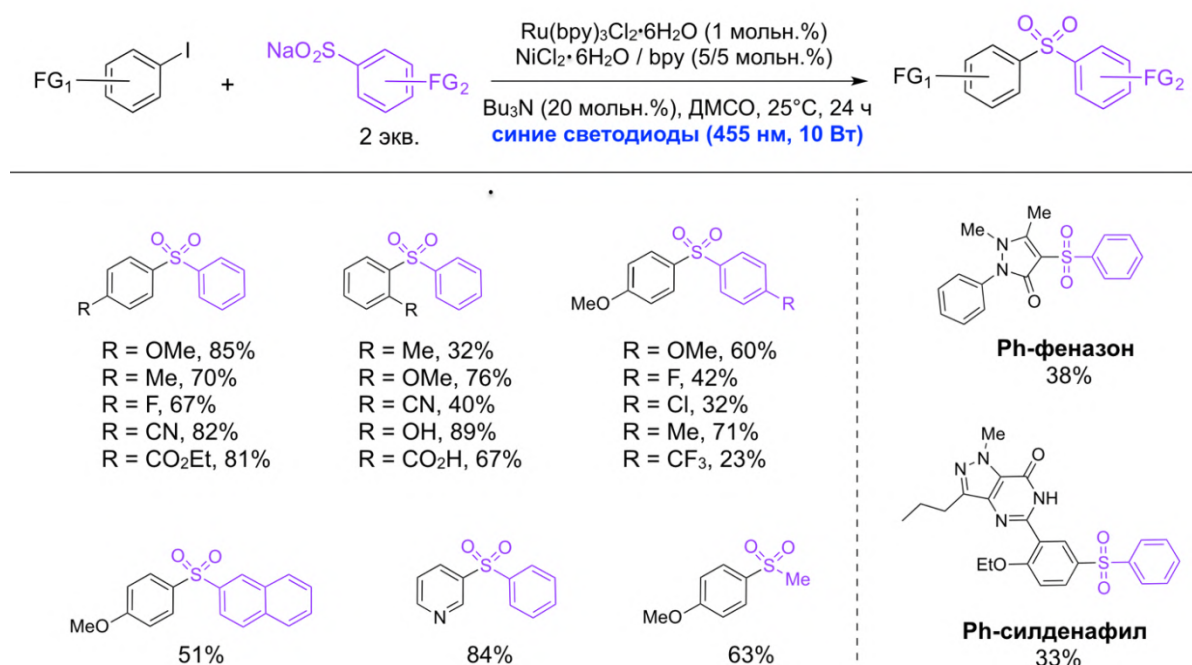
Особенно интересной оказалась попытка введения в сочетание арилхлоридов, которые обычно малоактивны в реакциях кросс-сочетания. Использование более донорного лиганда для никеля – 4,4'-диметокси-2,2'-бипиридина – позволило получить соединения из субстратов с электроноакцепторными группами -CN, -C(O)Me и -COOMe в *para*-положении в исходном арилхлориде, с выходами до 43%. Масштабирование реакции в синтезе тозилбензонитрила на 2 ммоль, при сохранении техники облучения, удалось провести лишь с потерей выхода до 67%.

Исходя из известных и измеренных в работе значений электрохимических потенциалов окисления арилсульфинатов, а также принятых на тот момент механизмов никель-катализируемых реакций кросс-сочетания, авторами работы был предложен механизм реакции (Рисунок 13).



**Рисунок 13.** Предполагаемый механизм Ni/фоторедокс сочетание арилгалогенидов с арилсульфинатами натрия под действием видимого света [124,125].

Ni/фоторедокс-катализируемое сочетание арилиодидов с арилсульфинатами натрия практически одновременно было выполнено в группе Manolikakes [125]. Интересно, что в исследуемой модельной реакции иридиевые фотокатализаторы **Ir-3** и **Ir-5** (рис. 14) неплохо себя проявили, однако, лучшим оказался **Ru-1** (Ru(bpy)<sub>3</sub>), который и был использован в синтезе различных замещенных диарилсульфонов. В качестве источника никеля был использован шестиводный хлорид никеля(II), а лигандом был выбран 2,2'-бипиридин (bpy). Реакцию проводили при комнатной температуре в дегазированном ДМСО в присутствии трибутиламина (20 мольн.%) при облучении реакционной смеси синими светодиодами (10 Вт, 455 нм) в течение суток (Рисунок 14). Отметим, что в отсутствии добавки алифатического амина выход модельного сульфона резко снижался. Арилсульфинат натрия вводили в реакцию в двукратном избытке, при снижении загрузки выход модельного продукта сочетания заметно снижался.

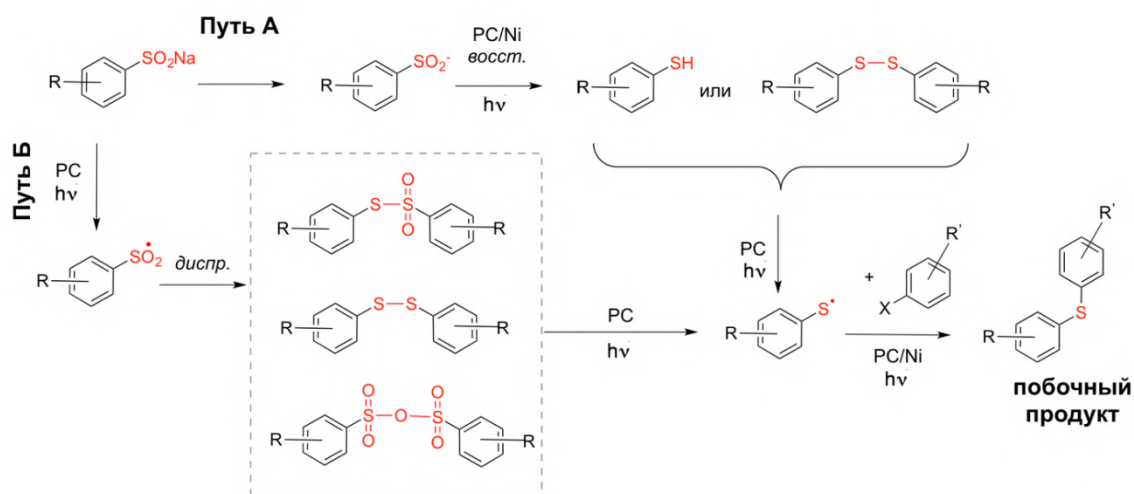


**Рисунок 14.** Ni/фоторедокс сочетание арилгалогенидов с арилсульфинатами натрия под действием видимого света [125].

Реакцию удалось использовать для синтеза ряда замещенных диарилсульфонов с хорошими и отличными выходами вне зависимости от электронной природы заместителей в исходных арилйодидах. Однако при использовании 4-броманизола вместо 4-йоданизола в синтезе 1-метокси-4-(фенилсульфонил)бензола, выход целевого сульфона резко снижается от 85% до 28%. Интересно отметить, что разработанный авторами протокол позволяет успешно вводить в сочетание *орто*-замещенные арилйодиды, содержащие как донорные (-OMe, -OH), так и акцепторные группы (-COOH). Однако не для всех заместителей это удается. Введение в реакцию сульфонов натрия различной природы показало, что

наиболее активными оказываются субстраты, которые имеют электронодонорные группы, что, по-видимому, облегчает окисление сульфината в соответствующий сульфонил-радикал. Также в сочетании хорошо вступает метилсульфинат натрия. Авторы показали возможность использования разработанного протокола арилирования фенолсульфината натрия замещенными гетарилйодидами на этапах поздней модификации в синтезе производных лекарств феназона и силденафила (Рисунок 14). Хотя выходы в этих реакциях не превышали 40% за 24 часа облучения, данные примеры демонстрируют принципиальную возможность применения данной реакции для синтеза фармацевтических субстанций.

Стоит отметить, что авторами работы проведены детальные исследования, подтвердившие механизм реакции. Так, был проведен эксперимент с радикальной ловушкой, подтверждающий образование сульфонильного радикала под действием видимого света. Проведенные исследования тушения возбужденного состояния фотокатализатора (кривые Штерна-Фольмера) показали, что значительное тушение наблюдалось исключительно в случае сульфината натрия. Это означает, что первоначальный фото-индуцируемый перенос электрона происходит между сульфинатом и фотокатализатором в возбужденном состоянии. Измеренное значение квантового выхода реакции ( $\Phi = 0.015$ ) подтверждает фотокаталитический характер процесса. Отдельного рассмотрения требовал вопрос влияния добавки трибутиламина на реакцию. В отсутствие этого алифатического амина авторы наблюдали не только снижение конверсии субстратов, но и падение селективности реакции. Побочным продуктом модельной реакции был диарилсульфид. Авторы предложили две гипотезы образования этого продукта (Рисунок 15).

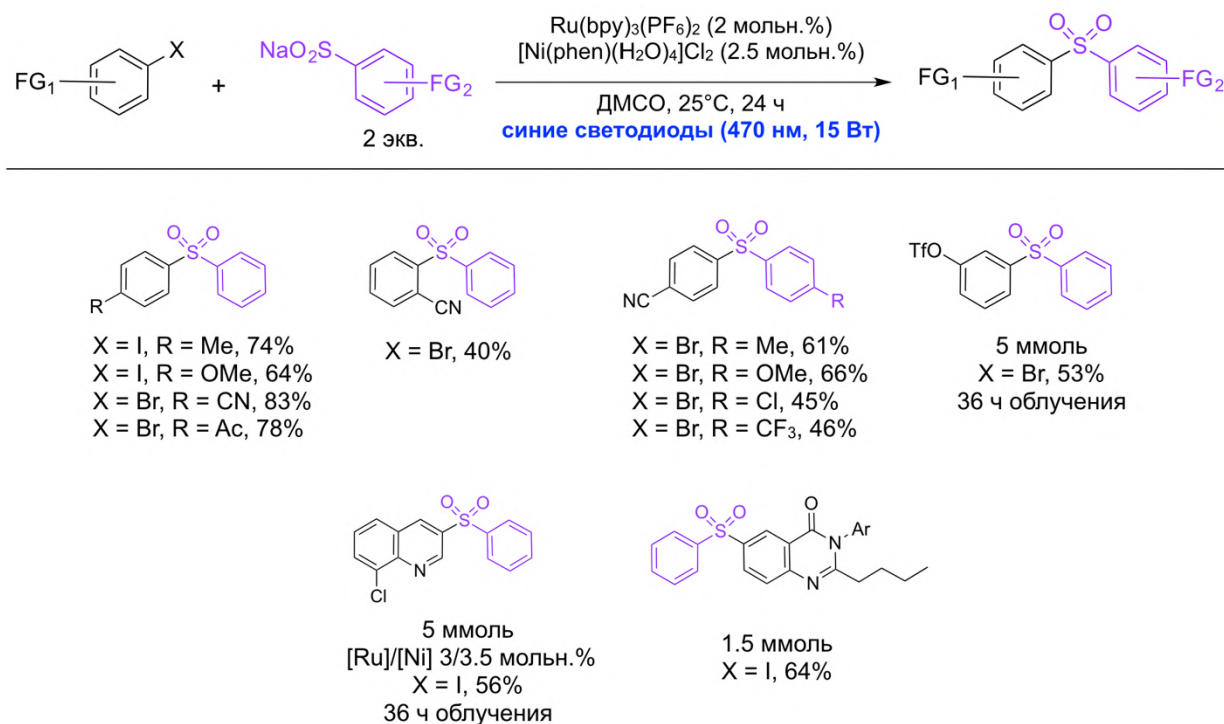


**Рисунок 15.** Механизмы образования побочного диарилсульфида в условиях Ni/фоторедокс сочетания арилгалогенидов с арилсульфинатами натрия под действием видимого света [125].

Предполагается, что в ходе восстановления арилсульфината натрия образуются арилсульфиды, которые также могут быть реагентами для C-S сочетания. Согласно

альтернативной гипотезе, образующийся в ходе реакции сульфонильный радикал может диспропорционировать с образованием предшественников тиильного радикала. Далее, в обоих случаях, тиильный радикал в условиях Ni-катализируемого сочетания с арилгалогенидом приводит к диарилсульфиду. Важно, что в присутствии трибутиламина этот процесс не происходит. Авторы высказали гипотезу, что данный амин может выступать как «медиатор» (т.е. переносчик электрона) между фотокатализатором и никелем на стадии регенерации каталитически-активного Ni(0), что приводит к ускорению целевой реакции. Опыт Штерна-Фольмера показал, что фотокатализатор в возбужденном состоянии также гасится трибутиламином в результате окисления последнего ( $\text{Bu}_3\text{N}/\text{Bu}_3\text{N}^{+}$ ), что подтверждает эту гипотезу.

Каталитические системы в двух рассмотренных выше работах содержат значительный избыток никелевого прекурсора по отношению к фотокатализатору. В работе, выполненной в группе Моландера [126] и вышедшей практически одновременно, авторами предложена каталитическая система **Ru-1**/[Ni(phen)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> (2/2.5 мольн.%). Сочетание арилсульфинатов натрия с арилгалогенидами проводили в ДМСО под действием облучения синими светодиодами (470 нм, 15 Вт) в течение 24 часов (Рисунок 16).

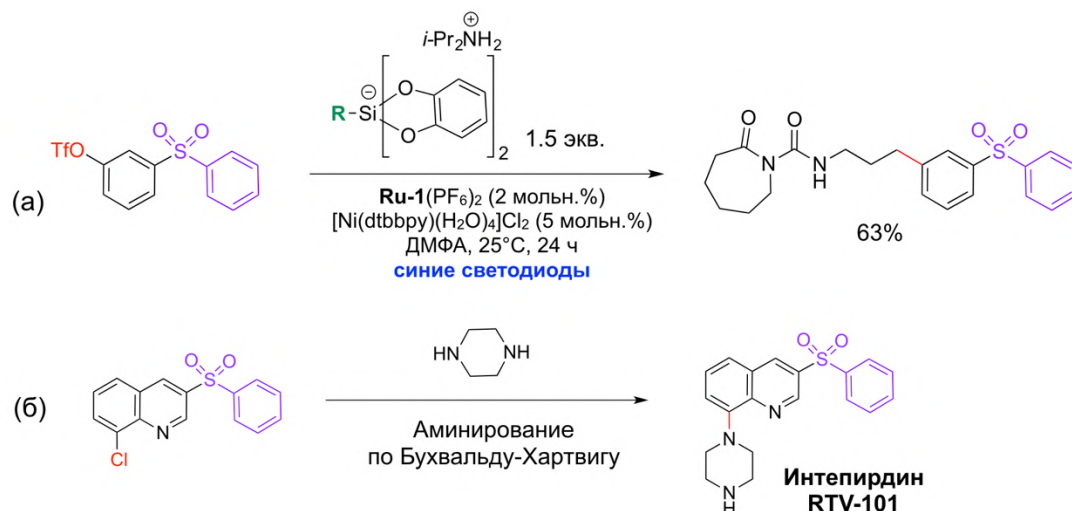


**Рисунок 16.** Ni/фоторедокс сочетание арилгалогенидов с арилсульфинатами натрия под действием видимого света [126].

Отмеченные выше закономерности, связанные с синтезом диарилсульфонов с различными заместителями в исходных реагентах, наблюдались авторами и в данной работе (Рисунок 16). Однако стоит отметить, что предложенный авторами протокол был успешно

применен в синтезе биологически активных соединений с хорошими выходами целевых продуктов. Масштабирование до 5 ммоль также удалось успешно осуществить на этапе синтеза биологически активного соединения – интепирдина.

Реакцию удастся селективно провести в присутствии группы -OTf в исходном арилбромиде, которая не вступает в сочетание в данных условиях. Это открывает путь к дальнейшей модификации, что было наглядно продемонстрировано авторами (Рисунок 17).



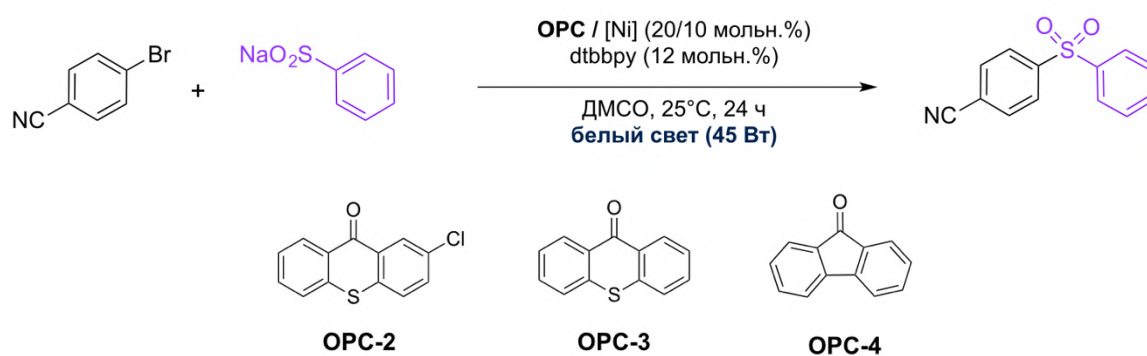
**Рисунок 17.** Постмодификация продуктов Ni/фоторедокс сочетания [126].

Другой особенностью данной работы является детальное обсуждение влияния различных параметров каталитической системы на селективность реакции. В ходе исследования авторы варьировали фотокатализатор, никелевый прекурсор, природу лиганда для никеля, загрузку катализаторов, растворитель и температуру проведения синтеза.

Особенное внимание уделялось влиянию природы лиганда на селективность реакции. Однако даже при таком обширном скрининге условий проведения реакции, образование побочного продукта (диарилсульфида) не удалось избежать полностью. При оптимальном соотношении фотокатализатора и металлокомплекса (2/2.5 мольн.%) образование диарилсульфида все же наблюдается в количестве примерно 10%. Авторы провели DFT-моделирование, с помощью которого подтвердили принятый механизм образования целевого сульфона с участием Ni(0)/Ni(I)/Ni(III) (или Ni(0)/Ni(II)/Ni(III)). Особенное внимание ими уделено стадии предшествующей восстановительному элиминированию. Авторы считают, что именно такой комплекс Ni(III) может диспропорционировать с образованием тиильного радикала  $\text{PhS}^\bullet$ , который далее взаимодействует с промежуточным соединением Ni(II) с образованием побочного диарилсульфида. Однако именно данная реакция авторами расчетом не подтверждена. Подчеркивается, что для электроноакцепторных арилгалогенидов, барьер активации восстановительного элиминирования, приводящего к целевому сульфону, заметно снижен, чем в случае донорных исходных субстратов.

Отдельного рассмотрения требуют работы, в которых использовались органофотокатализаторы. В работе [127] молекула **ОРС-2** (рис. 11) использовалась как компонент дуальной системы с триводным бромидом никеля(II). В качестве лиганда для никеля выбран dtbbpy. Диметилсульфоксид использовали в качестве растворителя, а облучение проводили с помощью компактной люминесцентной лампы белого света (CFL, 45 Вт). Показано, что в этих условиях реакция сильно чувствительна к кислороду воздуха, поэтому дегазация реакционной смеси была необходима. Стоит отметить, что выбранная авторами фотокаталитическая система также оказалась очень чувствительна к выбору никелевого прекурсора (Таблица 3, №1-5).

**Таблица 3.** Ni/фоторедокс-сочетание арилгалогенидов с арилсульфинатами натрия с использованием органофотокатализаторов **ОРС-2-ОРС-4** [127].



№	[Ni]	Органофотокатализатор (ОРС, мольн.%)	ОРС E(PC*/PC <sup>-</sup> ) <sup>1</sup>	Выход, %
1	NiBr <sub>2</sub> •3H <sub>2</sub> O	<b>ОРС-2</b>		93
2	Ni(acac) <sub>2</sub>	<b>ОРС-2</b>		17
3	NiCl <sub>2</sub> •glyme	<b>ОРС-2</b>	1.47 В	57
4	Ni(OAc) <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O	<b>ОРС-2</b>		28
5	NiSO <sub>4</sub> •6H <sub>2</sub> O	<b>ОРС-2</b>		48
6	NiBr <sub>2</sub> •3H <sub>2</sub> O	<b>ОРС-3</b>	1.34 В	72
7	NiBr <sub>2</sub> •3H <sub>2</sub> O	<b>ОРС-4</b>	0.95 В	23

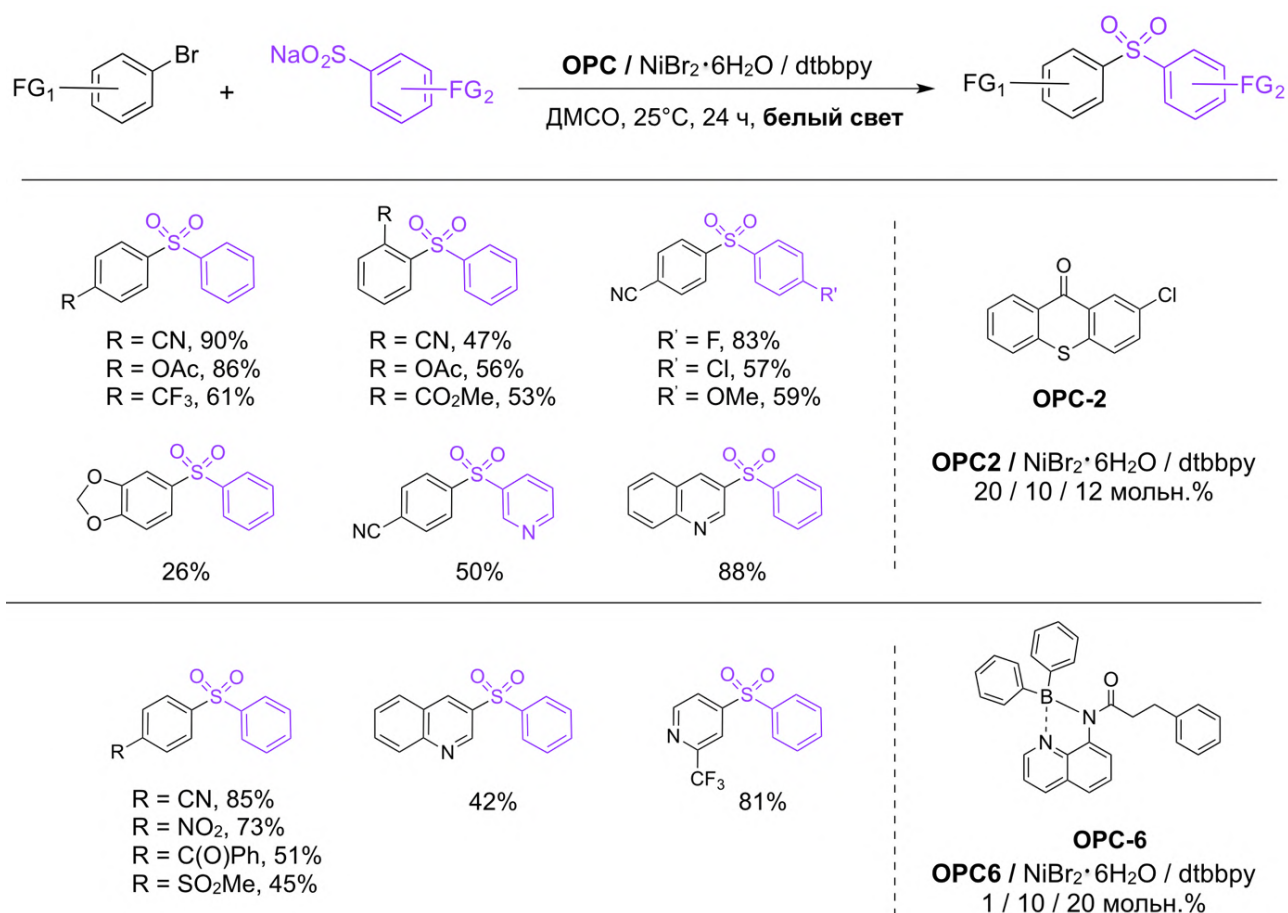
<sup>1</sup> RedOx потенциалы приведены в шкале насыщенного каломельного электрода (SCE) в ДМФА.

Фотокатализатор **ОРС-2** в возбужденном состоянии характеризуется высокой окислительной способностью ( $E_{\text{PC}^*/\text{PC}^-} = 1.47$  В). Авторы работы подчеркивают, что это имеет ключевое значение для данной реакции и позволяет получать продукт сочетания с высоким выходом 93% (Таблица 3, №1). Поскольку, в случае использования тиоксантен-9-она **ОРС-3** ( $E_{\text{PC}^*/\text{PC}^-} = 1.34$  В) или в случае флуорен-9-она **ОРС-4** ( $E_{\text{PC}^*/\text{PC}^-} = 0.95$  В) выходы в модельной реакции заметно снижаются от 93% до 72 и 23%, соответственно, что согласуется с их меньшей окислительной способностью (Таблица 3, №1,6,7).

В работе проведены некоторые механистические исследования, которые подтверждают принятый ранее механизм с использованием металлокомплексных фотокатализаторов. Так, были проведены тесты с радикальными ловушками (1,2-дифенилэтилен и ТЕМПО), исследование тушения возбужденного состояния фотокатализатора и «ON-OFF» эксперименты. Так, реакция останавливается в темноте и продолжается при дальнейшем облучении, что говорит о ее фотокаталитическом характере.

Закономерности поведения модельных исходных субстратов в сочетании остаются прежними (Рисунок 18). Интересно отметить применение используемого авторами протокола в синтезе биологически активных соединений и при попытке масштабирования. С хорошими выходами до 83% протокол может быть распространен для синтеза предшественника Интепирдина RVT-101, а также при модификации Беноданила. Реакция также толерантна к наличию в структуре таких галогенов, как фтор и хлор, что открывает путь к дальнейшей модификации по реакциям  $S_NAr$ . Однако, при попытках масштабирования на 6 ммоль, несмотря на увеличение мощности облучения (использования двух CFL ламп 45 Вт), авторам не удалось сохранить выход целевого сульфона: для 4-(фенилсульфонил)бензонитрила выход от 90% падает до 58% при масштабировании.

В работе [128] авторами используется фотокатализатор **OPC-6**, который содержит атом бора (Рисунок 18). Реакция происходит при 1 мольн. % загрузки органофотокатализатора, что является небольшой загрузкой для такого типа систем. Также необходимо присутствие триводного бромид никеля (II) (10 мольн.%) и dtbbpy (10 мольн.%) в качестве лиганда. ДМСО используется в качестве растворителя. Облучение проводили с помощью белой лампы (40 Вт) в течение 24 часов. В работе описан синтез представительной выборки диарилсульфонов с выходами от 40% до 85%. Проведенные контрольные эксперименты с радикальными ловушками, а также «ON-OFF» тесты, в сочетании с имеющимися данными о характеристике используемого органофотокатализатора [128], позволили авторам заключить о механизме данной реакции, который аналогичен описанному выше.



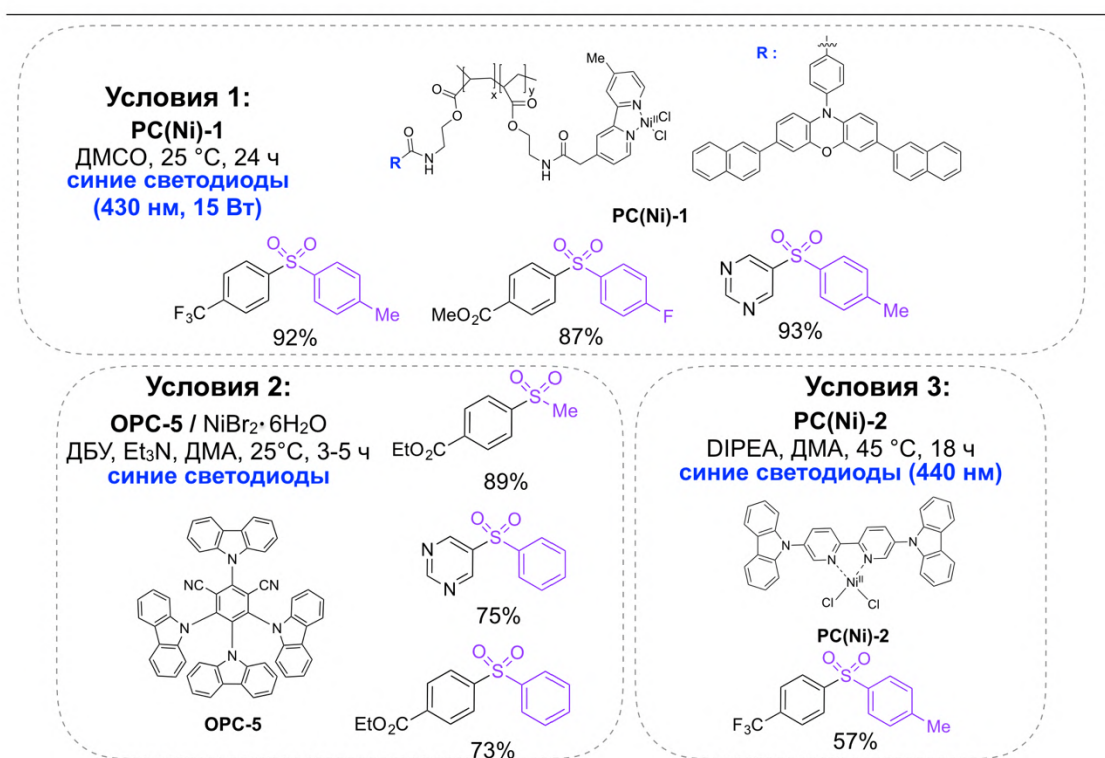
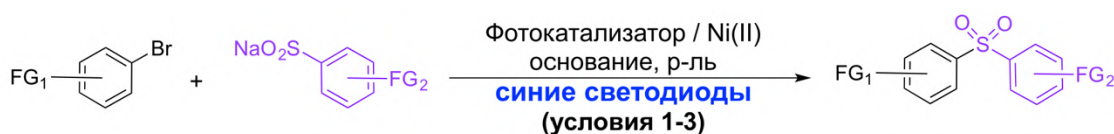
**Рисунок 18.** Ni/фоторедокс-сочетание арилгалогенидов с арилсульфинатами натрия под действием видимого света с использованием органофотокатализаторов **OPC-2,6** [128].

В недавней работе [122] авторами детально описан синтез и характеристика серии полимеров, которые содержат в своем составе фрагмент органофотокатализатора и комплекс Ni(II) с дипиридиламином лигандом. Полимер, содержащий нафтильные заместители в составе органофотокаталитического фрагмента был успешно введен, в том числе, в реакцию арилирования арилсульфинатов натрия, что позволило получить представительный ряд из 16 диарилсульфонов. Отметим, что авторами исследованы только электронодефицитные арилбромиды, которые известны более высокой активностью. Реакцию проводили в двухкратном избытке арилсульфината натрия в ДМСО, при облучении синими светодиодами (430 нм, 15 Вт) в течение суток при комнатной температуре (Рисунок 19, Условия 1). Важным достижением является то, что после реакции авторам удалось отделить гетерогенный катализатор и использовать таким образом повторно еще 5 раз без существенной потери активности.

В другой недавней работе, выполненной совместно в группах Ананикова и Кёнига [129], продемонстрирована возможность использования изофталонитрильного органофотокатализатора **OPC-5** и NiBr<sub>2</sub> в качестве никелевого прекурсора для сульфонилирования электронодефицитных аренов (Рисунок 19, Условия 2).

В последние годы появились работы по использованию фотоактивных комплексов никеля для синтеза диарилсульфонов без добавления фотокатализаторов (Рисунок 19, Условия 3) [120]. Также в литературе встречаются примеры использования фотоактивных комплексов меди в данной реакции, эти каталитические системы пока уступают системам на основе никеля [123].

Таким образом, никель/фоторедокс-катализируемое сульфонилирование галогенаренов является перспективным современным подходом к синтезу диарилсульфонов, в том числе для синтеза биологически-активных соединений.

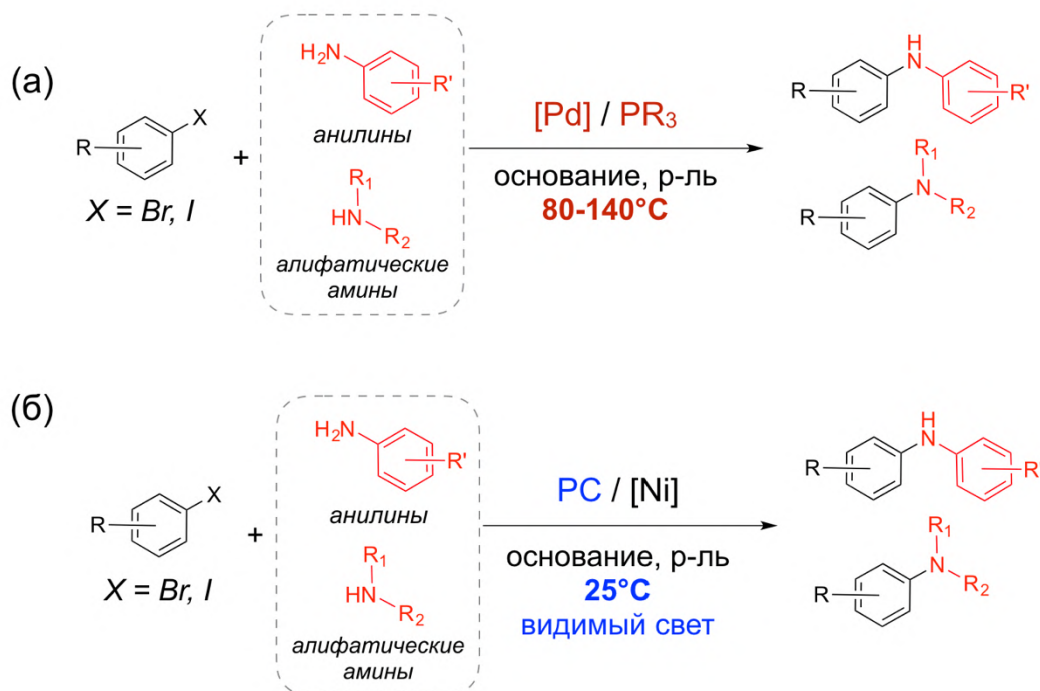


**Рисунок 19.** Примеры Ni/фоторедокс-сочетания арилгалогенидов с арилсульфинатами натрия с использованием органофотокатализаторов [120, 122, 129].

Реакция протекает в мягких условиях в присутствии простых солей никеля, а в качестве фотокатализаторов могут выступать как комплексы Ru(II) и Ir(III), а также органические красители. Основными проблемами, которые можно обозначить в данном направлении, является поиск более эффективных фотокаталитических систем, которые могут быть использованы при меньших нагрузках, а также способны обеспечить использование в реакции арилбромидов и арилхлоридов вместо более дорогостоящих арилийодидов.

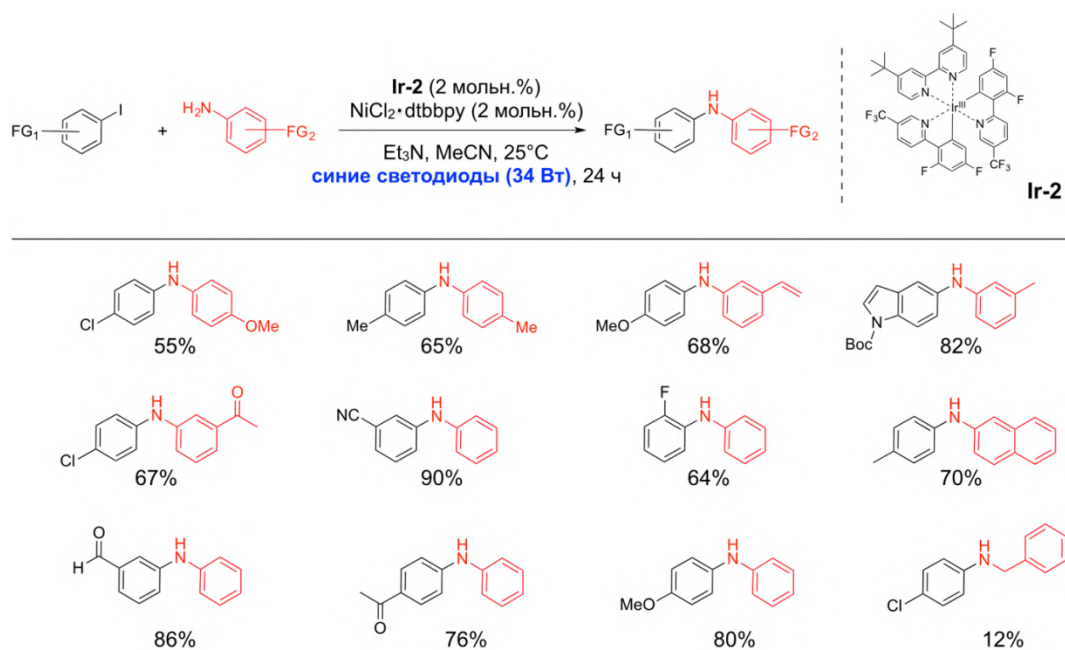
## 2.5. Образование связи C(sp<sup>2</sup>)-N в условиях Ni/фоторедокс-катализа

Методология металлофоторедокс-катализа особенно сильно повлияла на подход к реакциям C(sp<sup>2</sup>)-N сочетания. Ni/фоторедокс-катализ позволяет не только проводить реакции между арилгалогенидами и аминами различной природы в мягких условиях синтеза (комнатная температура, видимый свет), но и осуществлять превращения в отсутствие дорогостоящих фосфиновых лигандов и неорганических оснований, которые необходимы для классического Pd-катализа (Рисунок 20).



**Рисунок 20.** Арилирование аминов арилгалогенидами в условиях: (а) Pd-катализа при повышенной температуре; (б) в условиях Ni/фоторедокс-катализа при облучении.

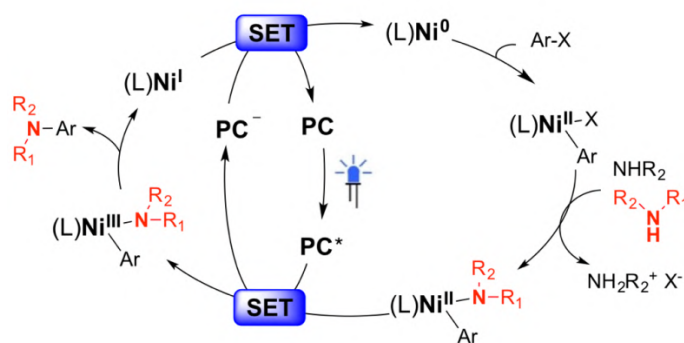
Впервые реакция между арилбромидами и аминами в условиях фотокатализа Ir/Ni была проведена совместно группами Макмиллана и Бухвальда [130]. В превращение вводили преимущественно алифатические амины (Рисунок 21). В качестве фотокаталитической системы использовали известный иридиевый комплекс с фторзамещенными лигандами **Ir-2**, а никелевым прекурсором был выбран доступный NiCl<sub>2</sub>•glyme. Реакцию проводили в диметилацетамиде (ДМА), с добавкой 1,4-дiazобисцикло[2.2.2]октана (DABCO) при облучении синими светодиодами (30 Вт). DABCO является наиболее активным «жертвенным» амином в цикле восстановительного тушения возбужденного состояния фотокатализатора: он служит восстановителем никелевого прекурсора, а также является переносчиком электрона между фотокатализатором и никелем [130].



**Рисунок 21.** Ni/фоторедокс арилирование аминов под действием видимого света [130].

Несмотря на то, что в большинстве случаев температура при проведении синтеза была заметно выше комнатной (55°C), это позволило использовать низкую загрузку фотокатализатора (0.02 мольн.%). Последнее является важным при настройке селективности реакции. В случае алифатических аминов распространенным побочным процессом при загрузке фотокатализатора 1–2 мольн.% является процесс дегалогенирования (восстановления связи C–Br) исходного арилгалогенида, который происходит с заметной скоростью даже при комнатной температуре [130].

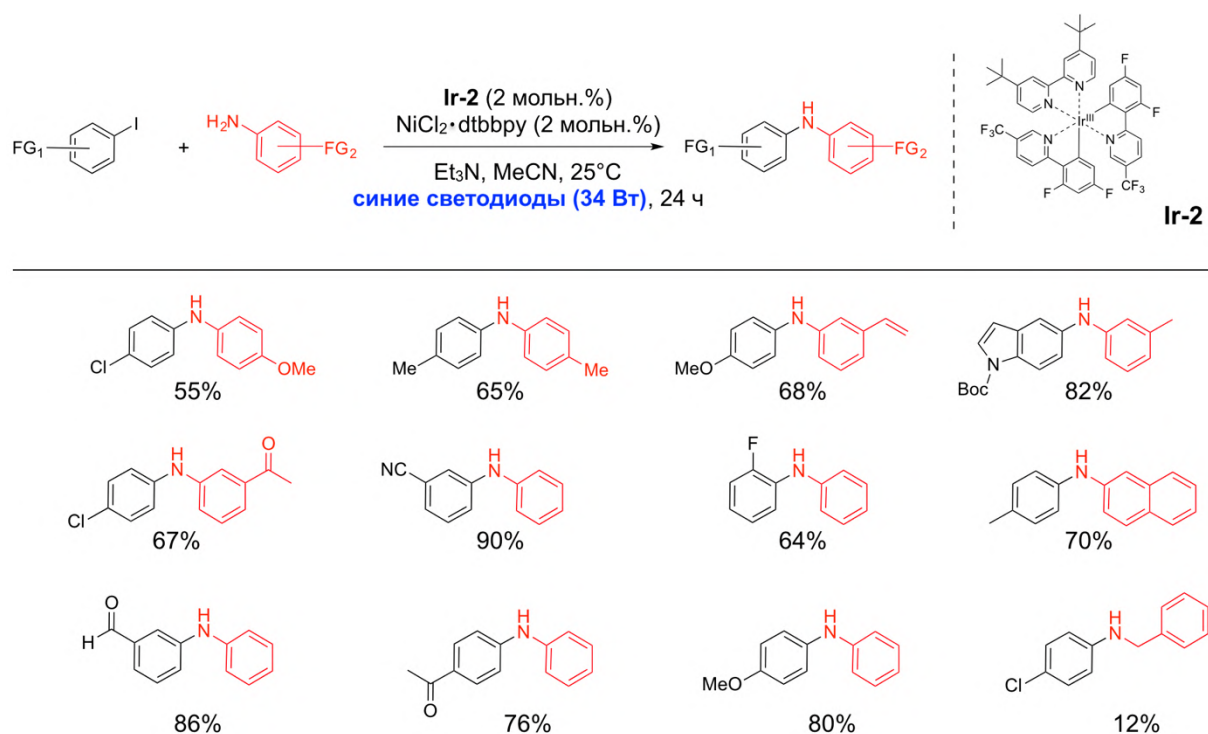
В данной работе авторами также подробно обсуждается перспектива применения данной методологии в синтезе фармацевтически-значимых молекул. Механизм, предложенный МакМилланом ранее для C–O сочетания (Рис. 9, 22) был распространен и на реакцию C–N сочетания в данной работе [130] (Рисунок 27).



**Рисунок 22.** Предполагаемый механизм Ni/фоторедокс арилирования аминов под действием видимого света [130].

Фотокатализатор выполняет двойственную роль в цикле кросс-сочетания: обеспечивает одноэлектронное окисление Ni(II) до Ni(III), что облегчает процесс восстановительного элиминирования, после чего следует одноэлектронное восстановление Ni(I) в Ni(0) на этапе замыкания цикла. Несмотря на то, что инициирование цикла и образование Ni(0) подробно не обсуждается в работе, предполагается, что нуль-валентный никель может образоваться в результате фото-восстановления.

В группе Йоханнеса была выполнена работа, посвященная преимущественно арилированию ароматических аминов арилгалогенидами в условиях фоторедокс-катализа [131]. В качестве дуальной каталитической системы использовали комплексы **Ir-2** и Ni(dtbbpy)Cl<sub>2</sub>. Реакцию проводили в ацетонитриле, а качестве одновременно основания и тушителя возбужденного состояния фотокатализатора использовали триэтиламин, при облучении синими светодиодами (34 Вт) (Рисунок 23).

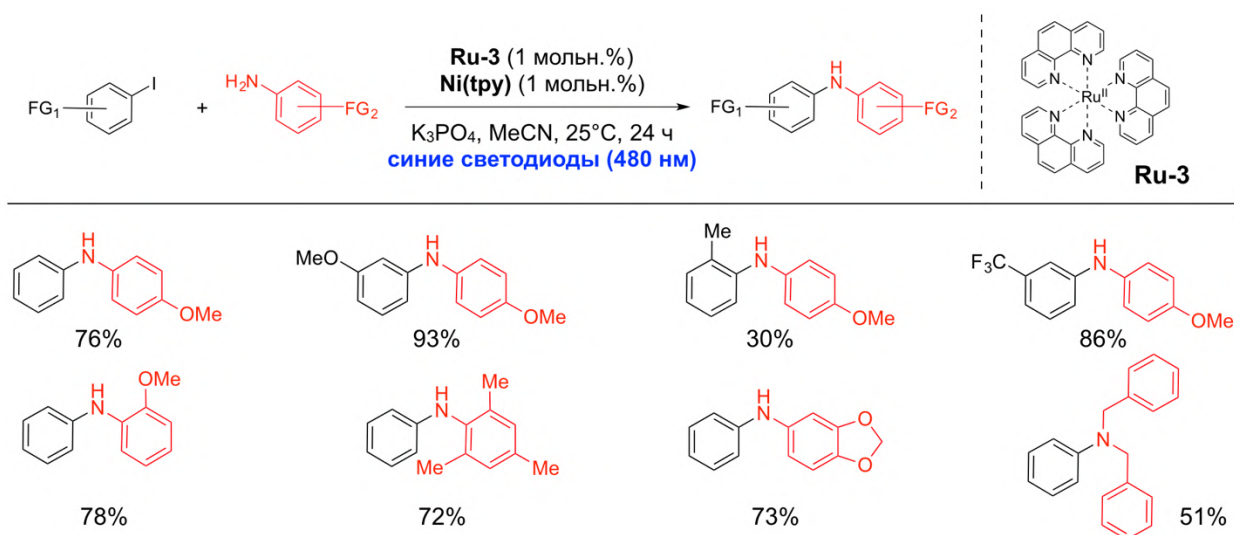


**Рисунок 23.** Ni/фоторедокс арилирование анилинов различного строения под действием видимого света [131].

Авторы указывают, что данные реакции можно проводить в присутствии кислорода воздуха, без дополнительных методик дегазации реакционных смесей, принятых для фоторедокс-превращений [130]. Относительно высокая загрузка фотокатализатора (2 мольн.%) позволяет проводить реакцию при комнатной температуре. В реакцию вступают арилйодиды различной природы, содержащие как донорные, так и акцепторные заместители (Рисунок 23). Однако, реакция является чувствительной к природе вводимого амина. Так, анилины, которые содержат заместители в *para*-положении реагируют медленнее, чем те,

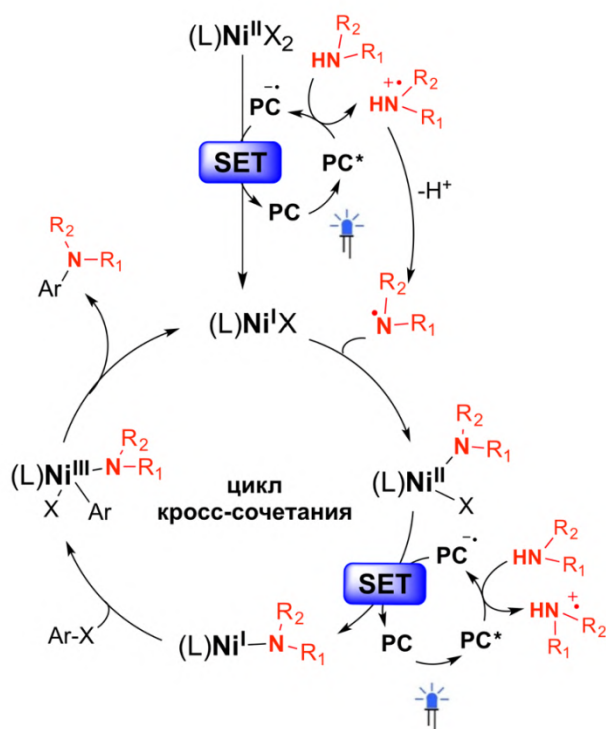
которые содержат заместители в *мета*- или *орто*-положениях. Тем не менее, стерическая нагруженность амина также негативно влияет на реакцию. Выходы продуктов значительно снижаются в случае арилирования вторичных аминов. Данный протокол также имеет ограничения применительно к алифатическим аминам или бензиламину (Рисунок 23).

Другая каталитическая система была предложена группой Ваннуччи для арилирования ароматических аминов в работе [132]. Авторами использовалась система **Ru-3**/[Ni(tpy)(py)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (tpy = 2,2':6',2''-терпиридин, Py = пиридин) для аминирования арилйодидов анилинами различной природы (Рисунок 24). Реакцию проводили в ацетонитриле, при комнатной температуре, при облучении синими светодиодами (480 нм). Подбор *N*-лиганда для никеля позволил снизить загрузку никелевого прекурсора до 1 мольн.%.



**Рисунок 24.** Ni/фоторедокс арилирование аминов различного строения под действием видимого света [132].

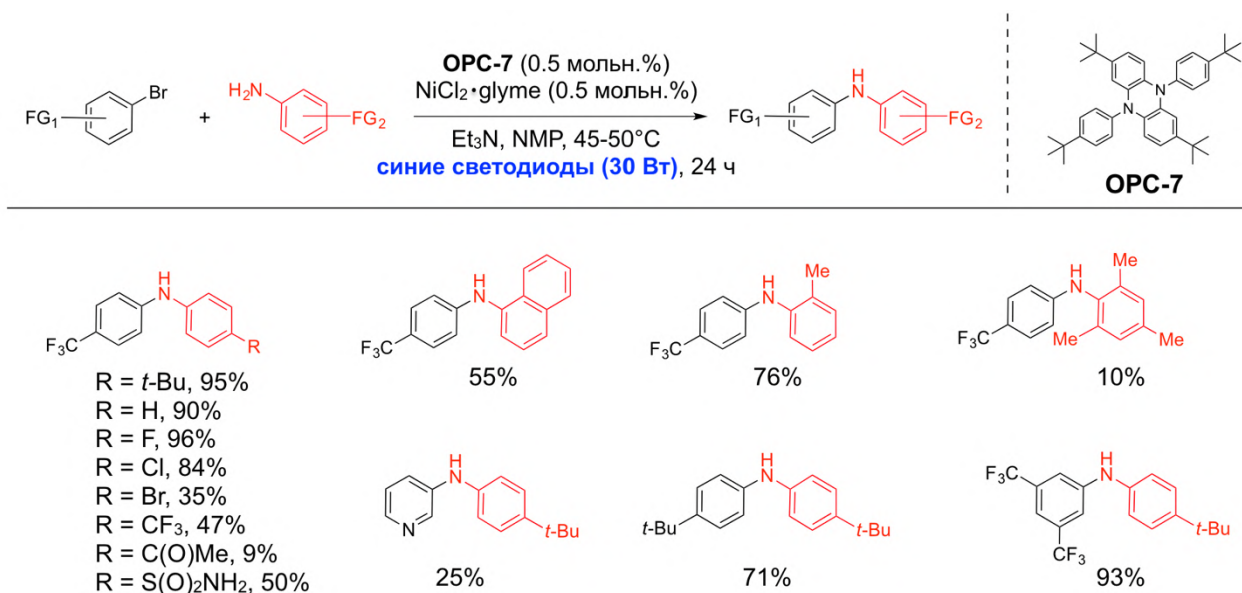
Важно отметить, что в работе [132] реакцию проводили в отсутствии дополнительного «жертвенного» амина, эту функцию, по-видимому, выполняет исходный анилин. Авторы работ [131, 132] предложили одинаковый механизм реакции сочетания анилинов с арилгалогенидами (Рисунок 30).



**Рисунок 25.** Предполагаемый механизм дуального PC/Ni/катализа в синтезе ариламинов [131,132].

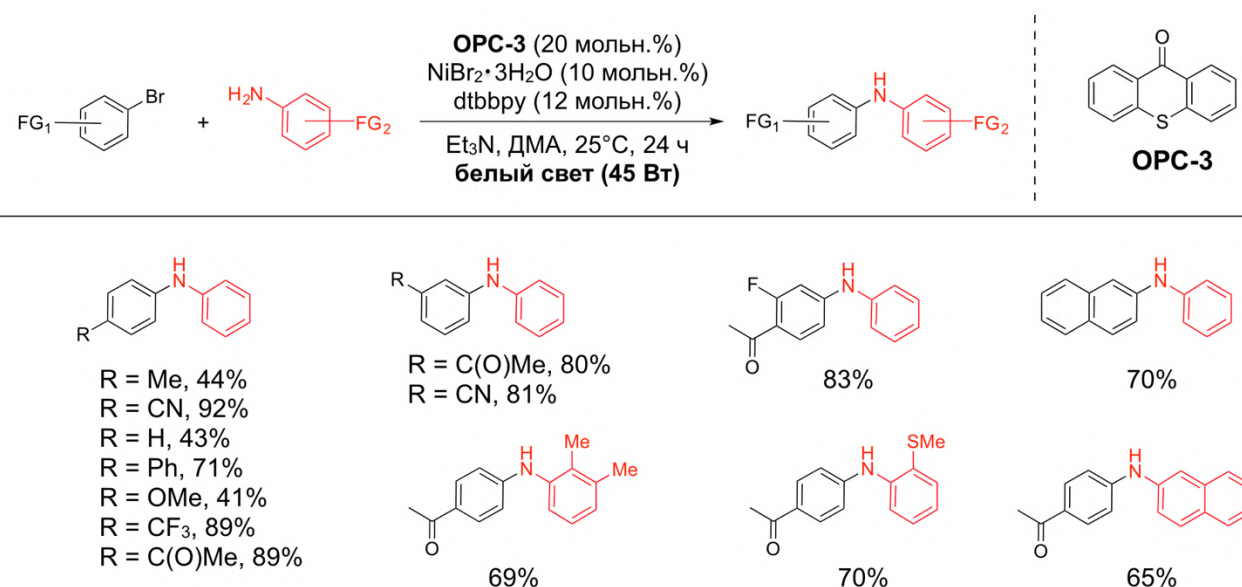
Подробное изучение тушения возбужденного состояния фотокатализатора в обеих работах позволило заключить, что в этом процессе эффективно участвует непосредственно реагирующий анилин. В результате этого процесса образуется азот-центрированный катион-радикал, который присоединяется к Ni(I) комплексу. Затем следует стадия одноэлектронного фотовосстановления Ni(II) до Ni(I), к которому происходит окислительное присоединение арилгалогенида (Рисунок 25). Далее образующийся интермедиат Ni(III) претерпевает восстановительное элиминирование, регенерируя Ni(I).

Для реакции Ni/фоторедокс-аминирования известно использование органофотокатализаторов в составе дуальных систем. Так, недавно в группе Магдесиевой был предложен органофотокатализатор **ОРС-7**, который в комбинации с доступным никелевым источником  $NiCl_2 \cdot glyme$ , без дополнительных лигандов, позволил проводить арилирование ароматических аминов [36]. Наиболее активными в данном сочетании, при небольшой загрузке никелевого прекурсора (0.5 мольн.%), оказались анилины с донорными заместителями (Рисунок 26). Температура проведения синтеза была заметно выше комнатной (45–50°C). В работе также обсуждается использование проточного реактора для проведения данной реакции и показана большая производительность в сравнении с облучением «в колбе». Показано, что реакция останавливается в темноте, но продолжается при дальнейшем облучении. Отметим, что характерно для всех известных работ по C(sp<sup>2</sup>)-N сочетанию в условиях Ni/фоторедокс катализа.



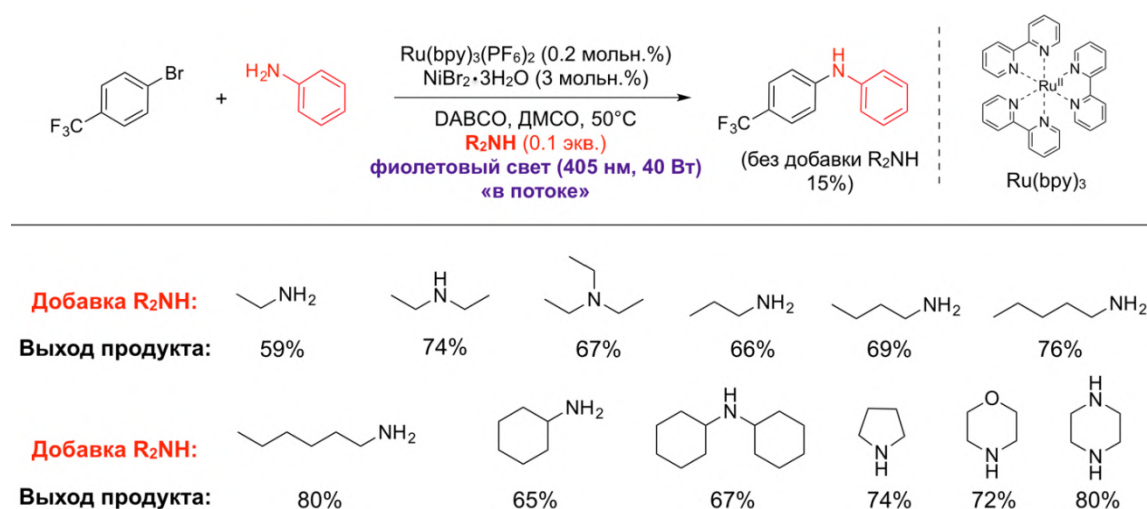
**Рисунок 26.** Ni/фоторедокс-арилирование анилинов различного строения под действием видимого света [36].

В работе [133] использован известный тиоксантеновый органофотокатализатор **OPC-3** (Рисунок 27). Этот фотокатализатор использовался авторами вместе с гидратом бромид никеля(II) в синтезе диариламинов различного строения при облучении мощной лампой белого света. Реакцию проводили в ДМА, при комнатной температуре, с добавкой триэтиламина в качестве «жертвенного» амина. Стоит отметить, что авторы работ [36, 133], где используются органофотокатализаторы, предположили механизм реакции, аналогичный ранее предложенному МакМилланом (Рисунок 22).



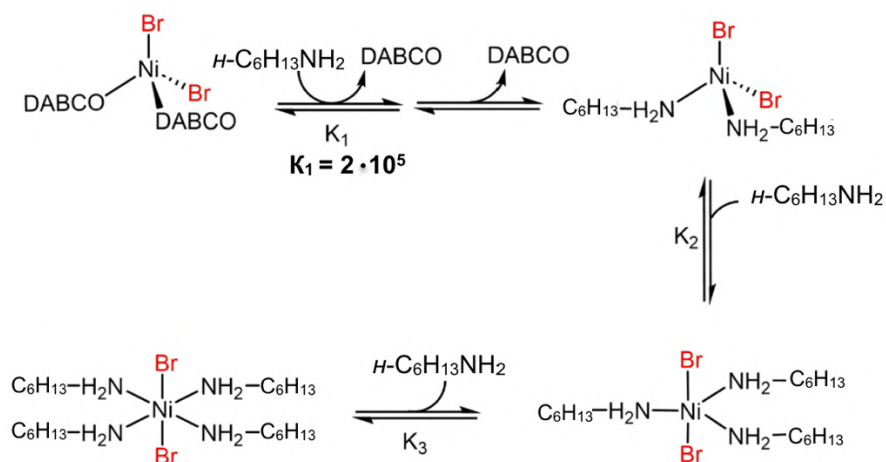
**Рисунок 27.** Ni/фоторедокс арилирование анилинов с использованием **OPC-3** под действием видимого света [133].

Работа [134] заставляет по-другому взглянуть на роль добавки «жертвенного» амина в реакции Ni/фоторедокс сочетания арилгалогенидов и аминов. Авторами было установлено, что добавка различных алифатических аминов в комбинации с DABCO влияет на эффективность реакции арилирования анилина (Рисунок 28). Реакцию проводили с использованием дуальной системы на основе коммерчески доступного комплекса **Ru-1** и трехводного бромида никеля(II) без добавления лиганда в ДМСО при облучении мощными фиолетовыми светодиодами (405 нм, 40 Вт) при 50 °С. Наибольший выход продукта наблюдался авторами в случае добавок пиперазина и *n*-гексиламина.



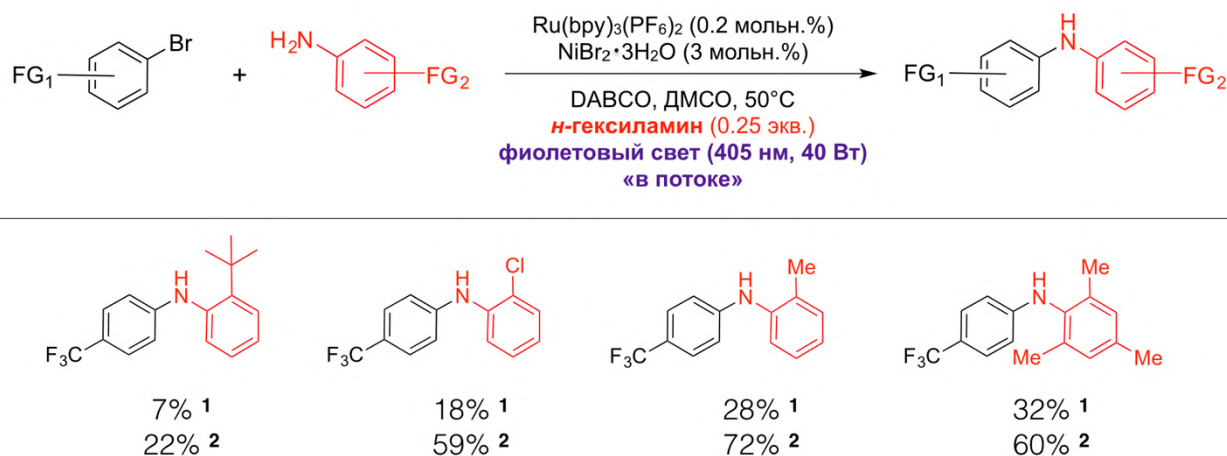
**Рисунок 28.** Влияние добавок алифатических аминов на реакцию Ni/фоторедокс сочетания арилгалогенидов и аминов под действием видимого света [134].

Последний был изучен авторами более подробно. Как и ожидалось, *n*-гексиламин более прочно связывает никель(II) и, как следствие, способен вытеснить DABCO из никелевого комплекса (Рисунок 29).



**Рисунок 29.** Конкурентное комплексообразование Ni(II) с *n*-гексиламином и DABCO [134].

В результате, для запуска каталитического цикла реакции необходимо восстановление никелевого комплекса с *n*-гексиламином. Предполагается, что данный комплекс эффективно подвергается фото-восстановлению системой Ru(II)\*/DABCO. В результате, авторам удалось успешно применить в синтезе найденное явление. Оказалось, что комплекс никеля с *n*-гексиламином оказывается стерически менее нагруженным, чем комплекс с DABCO [134], что позволяет вводить в сочетание пространственно затрудненные субстраты (Рисунок 30).

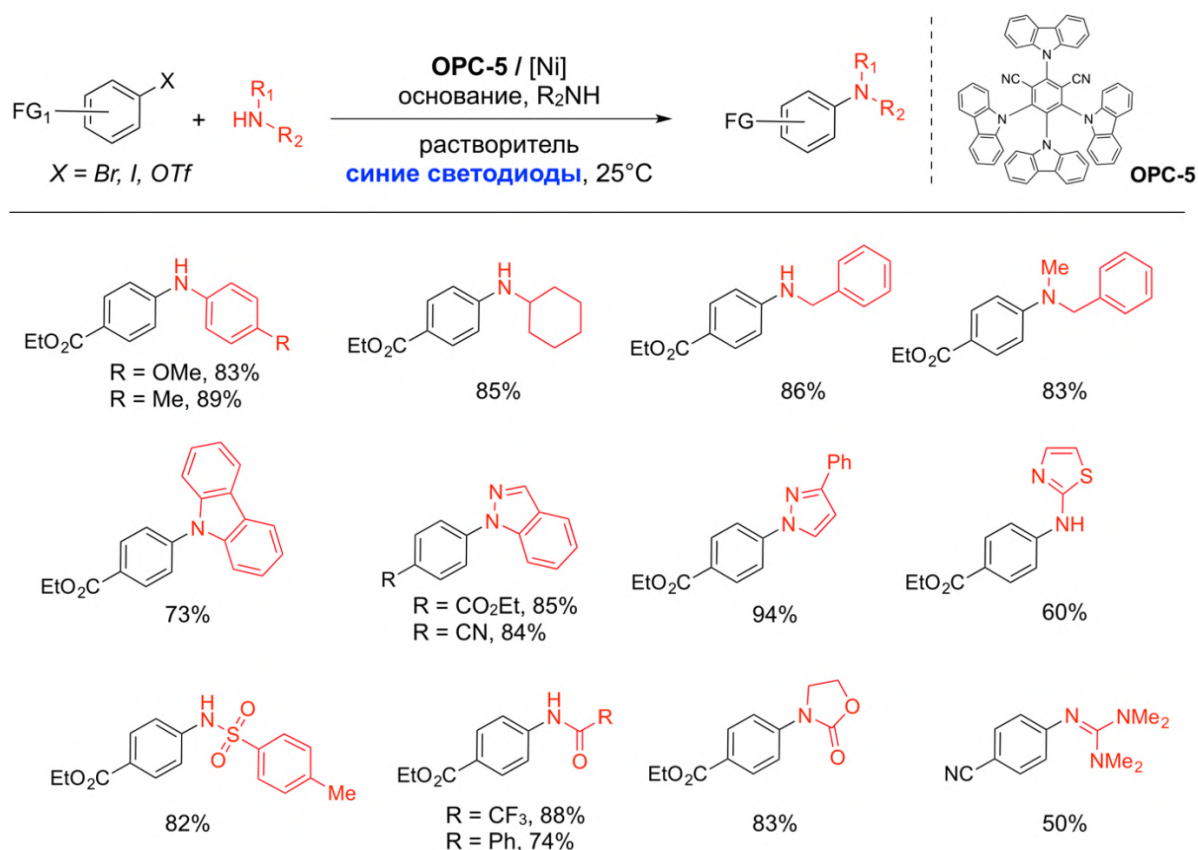


**Рисунок 30.** Проведение реакции Ni/фоторедокс арилирования пространственно затрудненных анилинов под действием видимого света; <sup>1</sup> – без добавки *n*-гексилamina, <sup>2</sup> – с добавкой 0.25 экв. *n*-гексилamina [134].

Добавка *n*-гексилamina позволяет значительно повысить выходы продуктов реакции в этих случаях. Отметим, что во всех известных работах по C(sp<sup>2</sup>)-N сочетанию в условиях Ni/фоторедокс катализа стерически нагруженные арилгалогениды или амины являются лимитирующим фактором метода. Тем не менее, авторы работы [134] подчеркивают, что добавка DABCO необходима, поскольку этот амин обеспечивает наиболее эффективное тушение фотокатализатора (т.е. служит хорошим восстановителем и переносчиком электрона). Таким образом, в реакции аминирования и органическое основание, и жертвенный амин, и алифатические субстраты хорошо координируют никель, что позволяет обойтись без использования дополнительных лигандов. Кроме того, эффективность аминов в тушении возбужденного фотокатализатора делает реакцию малочувствительной к следам кислорода.

Одновременное использование эффективного тушителя возбужденного состояния («жертвенного» амина) и амина, регулирующего свойства никелевого комплекса (например, RedOx-свойства) наиболее ярко продемонстрировано в уже упомянутой ранее работе Ананикова и Кёнига [129]. Данное явление названо авторами «адаптивный динамический катализ». Работа посвящена Ni/фоторедокс-катализируемому образованию различных связей, но именно реакции образованию C(sp<sup>2</sup>)-N в условиях дуального катализа отведено

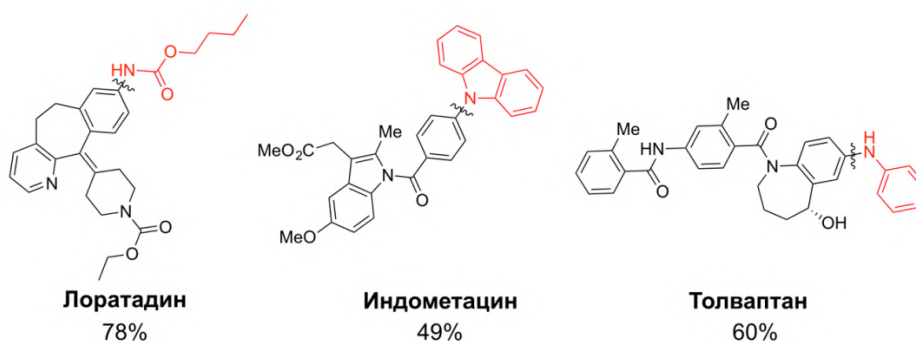
особенное место. Авторами проведено четкое разделение, для каких реагирующих аминов добавки какой природы приводят к эффективному катализу.



**Рисунок 31.** Адаптивный динамический Ni/фоторедокс катализ [129].

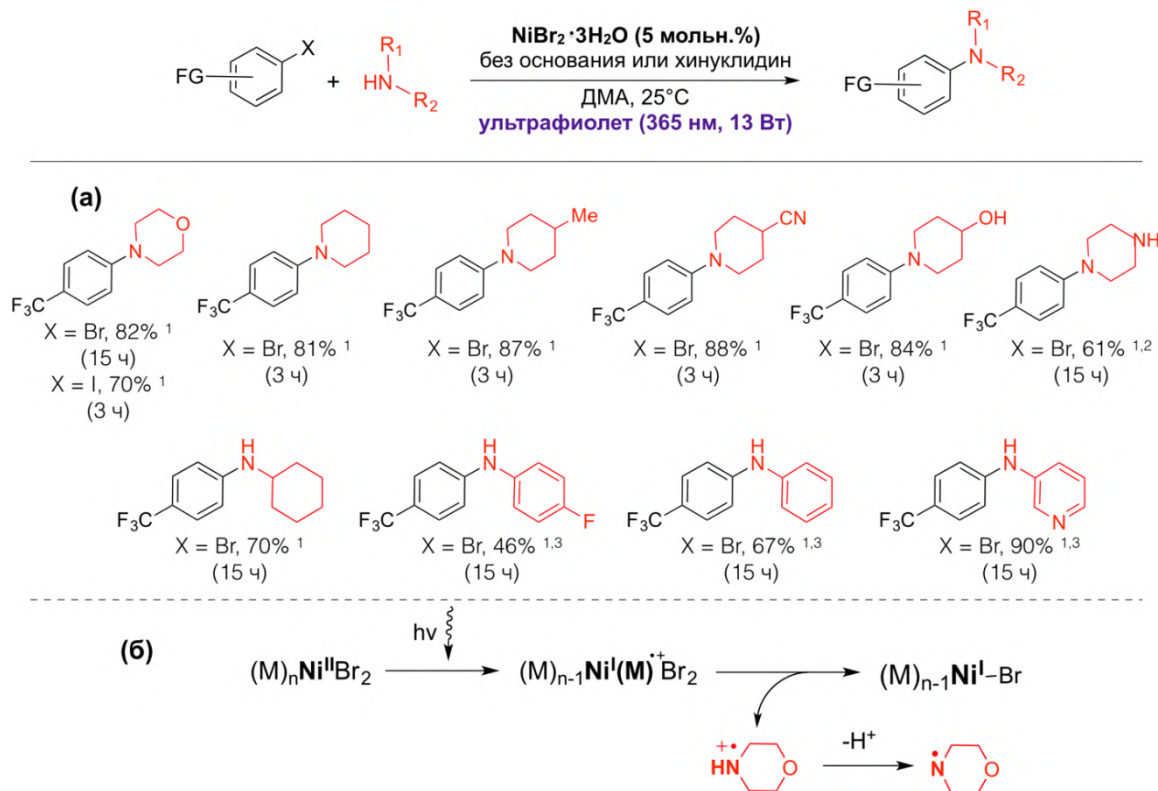
Например, анилины с электронодонорными заместителями требуют добавок DABCO или триэтиламина. А арилирование электронодефицитных анилинов, а также сульфамидов или алкилсульфамидов для хороших и отличных выходов требует добавки циклогексиламина (Рисунок 31). Отметим, что помимо перечисленных добавок, в систему дополнительно вносится основание (чаще всего ДБУ). Все реакции проводятся в присутствии одной и той же каталитической системы **OPC-9**/NiBr<sub>2</sub>, которая в зависимости от добавок «адаптируется» к реакции.

Авторами также чрезвычайно широко была показана перспектива использования дуального катализа для синтеза лекарств и агрохимических реагентов, примеры приведены на рисунке 32.



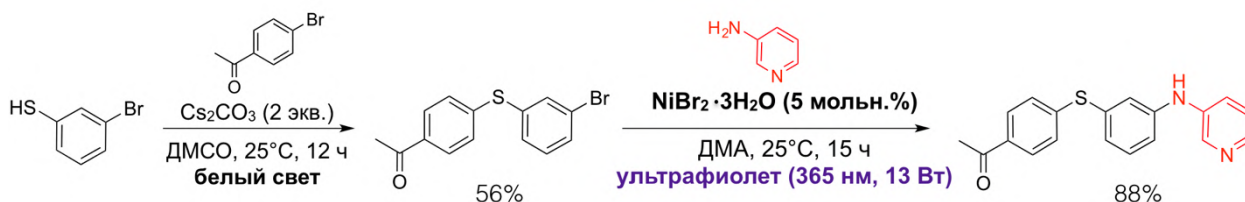
**Рисунок 32.** Примеры лекарственных препаратов, полученных в условиях Ni/фоторедокс-катализа [129].

Работа [135] является уникальной с точки зрения простоты используемой каталитической системы. Авторами был разработан протокол Ni-катализируемого фотосочетания арилгалогенидов и аминов под действием мягкого УФ облучения (365 нм, 13 Вт) (Рисунок 33, (а)). В качестве катализатора используется только соль двухвалентного никеля без добавления фотокатализатора и лиганда. Наиболее активными в данных условиях оказались алифатические амины, особенно морфолин. С использованием этого амина были проведены механистические эксперименты. «Синий сдвиг» максимума поглощения комплекса никеля(II) с морфолином позволил авторам сделать вывод о поглощении света непосредственно никелевым комплексом с амином и его участии в цикле.



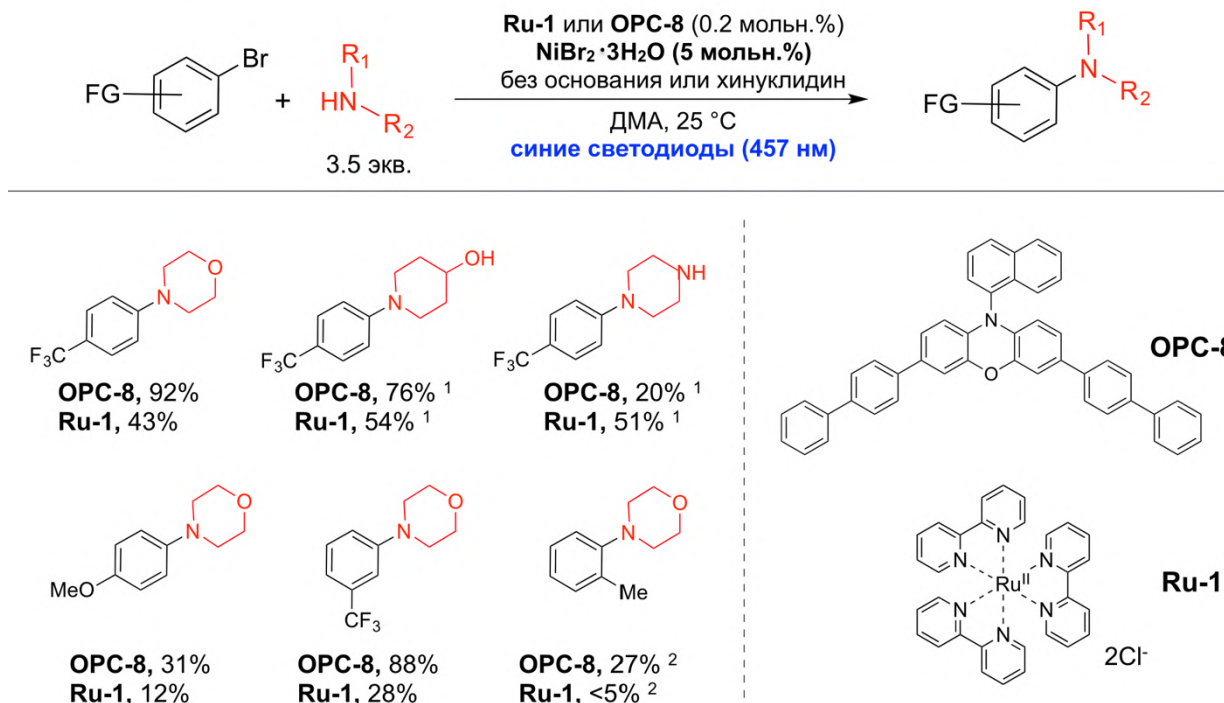
**Рисунок 33.** Ni/фоторедокс-арилирование алифатических и ароматических аминов под действием ультрафиолета без фотокатализатора; <sup>1</sup> – использовали 3.5 экв амина, без основания; <sup>2</sup> – реакцию проводили в ДМСО; <sup>3</sup> – 1.5 экв. амина, 1.5 экв. хинуклидина [135].

Авторами высказано предположение, что после поглощения света и перехода комплекса никеля в возбужденное состояние происходит внутримолекулярный перенос электрона между амином и никелем (Рисунок 33, (б)). В результате происходит образование N-центрированного радикала. Дальнейшие стадии цикла являются аналогичными предложенным ранее. Авторы продемонстрировали использование своего подхода для проведения последовательно двух реакций кросс-сочетания в условиях дуального катализа (Рисунок 34).



**Рисунок 34.** Дуальный катализа на этапе постмодификации [135].

Работа [136] является другим ярким примером, где, по мнению авторов, важным фактором, обуславливающим эффективность катализа, является перенос энергии. В группе Мияке совместно с Тордарсоном были исследованы фотокатализаторы **OPC-8** и **Ru-1** (Рисунок 35).



**Рисунок 35.** Ni/фоторедокс арилирование алифатических аминов под действием видимого света; <sup>1</sup> – вносили добавку KBr (1 экв.); <sup>2</sup> – использовали арилийодид, вместо арилбромида [136].

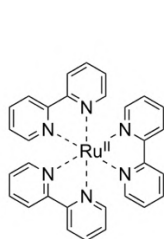
В большинстве изученных случаев, использование органофотокатализатора оказывается предпочтительным, поскольку выходы продуктов оказываются выше, чем в случае **Ru-1** (Рисунок 35). Авторы предполагают, что тушение фотокатализатора происходит по механизму Фрёстера, т.е. с переносом энергии. В этом случае, окружение никеля различными аминами является ключевым фактором, определяющим эффективность взаимодействия фотокатализатора и никелевого комплекса. Наличие именно механизма переноса энергии (EnT), а не электрона (SET), авторы подтверждают электрохимическими данными. Перечисленные фотокатализаторы не способны к одноэлектронному окислению реагирующих алифатических аминов, тогда как с этой стадии начинается цикл генерирования активными частицами никеля в катализе. Однако следует отметить, что такой «термодинамический запрет» на фотоперенос электрона лишь означает, что данное равновесие характеризуется низким значением константы равновесия ( $K < 1$ ). В случае, если фотоперенос электрона является равновесным процессом, связывание образующейся частицы может приводить к смещению этого равновесия, что обеспечивает преодоление «барьера», если фотокатализатор не обладает необходимой окислительной или восстановительной способностью (значения RedOx потенциалов) [137]. Это означает, что, в общем случае, крайне сложно различить реализацию двух механизмов: EnT или SET, особенно в реакции Ni/фоторедокс C(sp<sup>2</sup>)-N сочетания.

Сравнение еще нескольких подходов к никель-катализируемому арилированию аминов под действием света приведено в таблице 4.

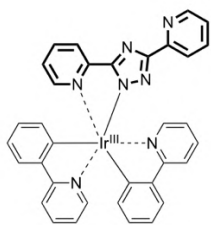
Важной особенностью Ni/фоторедокс-катализируемого аминирования является использование органических оснований и полярных растворителей, благодаря чему реакционная смесь остается практически гомогенной на протяжении всей реакции. Это позволяет проводить данную реакцию в проточных фотореакторах. Применение таких реакторов в фотокатализе активно исследуется в настоящее время [56, 58]. Использование «поточных» реакторов повлияло не только на внешний вид проведения реакций, но и на возможность синтеза на компактных установках большого количества необходимого продукта, т.е. во многом решило проблему масштабирования для данных реакций [59, 60]. Облучение реакционных смесей «в потоке» проходит в тонких прозрачных трубках, что открывает новые возможности для фотохимии и фотокатализа, поскольку обеспечивает более эффективное поглощение света, благодаря гомогенному распределению излучения и значительному сокращению длины оптического пути [59, 60].

Таблица 4. Дуальный катализ PC/Ni в арилировании алифатических аминов

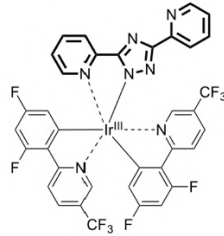
№	FG	Амин	Условия	Облучение	Выход, %	Лит-ра
1	CF <sub>3</sub>	пирролидин	<b>Ru-1</b> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (0.02 мольн.%) NiBr <sub>2</sub> •glyme (5 мольн.%) DABCO (2 экв.), ДМСО, <b>80 °С</b>	«в потоке», 10 мин синие светодиоды (450 нм)	97%	[98]
2	CF <sub>3</sub>	пирролидин	<b>Ru-1</b> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (0.02 мольн.%) NiBr <sub>2</sub> •glyme (3 мольн.%) DABCO (1.8 экв.), ДМСО, <b>30 °С</b>	«в потоке», 20 мин фиолетовые светодиоды (405 нм)	95%	[138]
				«в колбе», 20 мин фиолетовые светодиоды (405 нм)	60%	[138]
3	CF <sub>3</sub>	пирролидин	<b>PC(Ni)-3</b> (5 мольн.%) ДМА, <b>25 °С</b>	«в колбе», 24 ч синие светодиоды (450 нм)	93%	[139]
4	CN	пирролидин	<b>IrN-1</b> (2 мольн.%) Ni(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (5 мольн.%) DABCO (1.5 экв.), ДМА, <b>25 °С</b>	«в колбе», 24 ч синие светодиоды (450 нм)	37%	[140]
5	CN	пирролидин	<b>IrN-2</b> (2 мольн.%) Ni(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (5 мольн.%) DABCO (1.5 экв.), ДМА, <b>25 °С</b>	«в колбе», 24 ч синие светодиоды (450 нм)	69%	[140]
6	OMe	пирролидин	<b>Ru-1</b> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (0.002 мольн.%) NiBr <sub>2</sub> •glyme (5 мольн.%) DABCO (2 экв.), ДМСО, <b>80 °С</b>	«в потоке», 60 мин синие светодиоды (450 нм)	80%	[98]
7	H	морфолин	<b>Ru-1</b> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (0.2 мольн.%) NiBr <sub>2</sub> •glyme (5 мольн.%) DABCO (2 экв.), ДМСО, <b>80 °С</b>	«в потоке», 30 мин синие светодиоды (450 нм)	45%	[98]
8	H	циклогексиламин (5 экв.)	<b>Ru-1</b> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (0.02 мольн.%) NiBr <sub>2</sub> •glyme (5 мольн.%) MTBD <sup>1</sup> (1 экв.), ДМСО, <b>80 °С</b>	«в потоке», 60 мин синие светодиоды (450 нм)	66%	[98]
9	C(O)Me	морфолин	<b>PC(Ni)-3</b> (5 мольн.%) ДМА, <b>25 °С</b>	«в колбе», 24 ч синие светодиоды (450 нм)	81%	[139]
10	C(O)Me	пиперидин	<b>PC(Ni)-3</b> (5 мольн.%) ДМА, <b>25 °С</b>	«в колбе», 24 ч синие светодиоды (450 нм)	92%	[139]



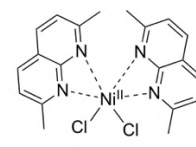
Ru-1



IrN-1



IrN-2



PC(Ni)-3

<sup>1</sup> MTBD – 7-метил-1,5,7-триазабицикло[4.4.0]децен-5.

Так, изменение техники облучения с «в колбе» на «в потоке» нередко приводит к уменьшению времени реакции, снижению используемой загрузки катализаторов и даже к

изменению селективности процесса [59]. Несмотря на преимущество данного способа облучения реакций, в дуальном катализе данная техника остается малоизученной, а в реакции Ni/фоторедокс сочетания арилгалогенидов и аминов ограничивается единичными примерами.

Так, в работах [98] и [138] описано применение проточных фотореакторов в дуальном катализе PC/[Ni] для синтеза ариламинов различного строения. В группе Бухвальда разработан эффективный протокол арилирования алифатических аминов в условиях Ni/фоторедокс-катализа под действием видимого света «в потоке» (Таблица 4, №1) [98]. В качестве фотокатализатора был использован коммерчески доступный комплекс **Ru-1** при малой загрузке 0.02 мольн.%. Температура проведения синтеза была достаточно высокой (80°C), однако это позволило значительно сократить время реакции (до 1 часа). Небольшая загрузка фотокатализатора позволила избежать побочного процесса дегалогенирования, который наблюдался в случае больших загрузок (0.5–1 мольн.%) даже при более низкой температуре. Разработанная методология была применена к синтезу тетракаина – известного анальгетика (Рисунок 36).



**Рисунок 36.** Синтез тетракаина в условиях дуального катализа [98].

В работе [138] с использованием той же дуальной каталитической системы **Ru-1/NiBr<sub>2</sub>•glyme** (0.02/3 мольн. %) было проведено масштабирование синтеза до килограммовых количеств с использованием проточного реактора (Таблица 4, №2). Облучение проводили фиолетовым светом (405 нм), однако в этом случае температура синтеза только немного превышала комнатную (30°C). Авторы показали, что производительность при облучении «в потоке» практически вдвое превосходит облучение смеси «в колбе» (Таблица 4, №2).

Перечисленные выше работы посвящены в основном модификации алифатических аминов. Аналогичная выборка субстратов представлена в работе [139], выполненной в группе Хуснутдиновой. В качестве катализатора выступает никелевый комплекс с фотоактивным лигандом **PC(Ni)-3** (Таблица 4, №3). Реакцию проводили в избытке алифатического амина, без дополнительных добавок. Предполагается, что никелевый комплекс в возбужденном состоянии способен к внутримолекулярному электронному переносу, в результате которого высвобождается Cl• и образуется Ni(I), активный в окислительном присоединении арилгалогенида [139]. Дальнейший каталитический цикл не

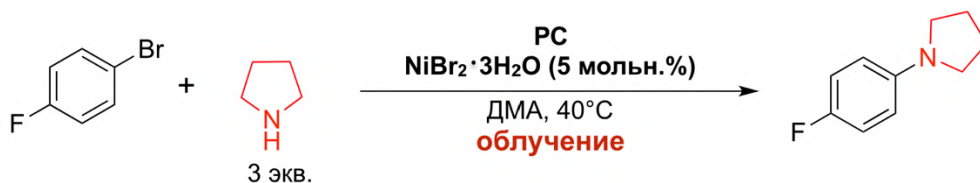
отличается от предложенных ранее. Среди алифатических аминов, пирролидин оказывается наиболее реакционноспособным, и различные дуальные системы позволяют успешно его арилировать даже при наличии донорных заместителей в арилгалогениде (Таблица 4, №1-6).

В недавней работе [140], выполненной в группе Лин, представлен единственный известный в литературе пример использования биядерных комплексов в качестве фотокатализаторов в реакции арилирования пирролидина (Таблица 4, №4,5). Комплекс с дополнительным хелатирующим сайтом **IrN-2** и фторсодержащими лигандами проявил бОльшую каталитическую активность, чем с незамещенными периферийными лигандами **IrN-1** (Таблица 4, №4,5). Другие алифатические амины, например, морфолин, пиперидин, циклогексиламин оказываются менее активными, чем пирролидин и требуют бОльшего времени реакции (Таблица 4, №7,8). Однако, в случае **PC(Ni)-3**, продукты реакций с этими аминами также удается получить с высокими выходами (Таблица 4, № 9,10).

В реакции C(sp<sup>2</sup>)-N сочетания в условиях Ni/фоторедокс-катализа также известно использование гетерогенных фотокатализаторов [141]. Хотя данный тип фотокатализаторов выходит за рамки рассмотрения данного обзора, хочется отметить перспективу использования такого материала как графитоподобный трид углерода g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (**CN-OA-m**) в фотокатализе, применительно к органическому синтезу [141].

Работа [142] представляет собой фундаментальное исследование реакции образования связи C(sp<sup>2</sup>)-N в условиях дуального катализа под действием света различной длиной волны (Таблица 5).

**Таблица 5.** Влияние облучения с различной длиной волны на эффективность реакции арилирования пирролидина [142].



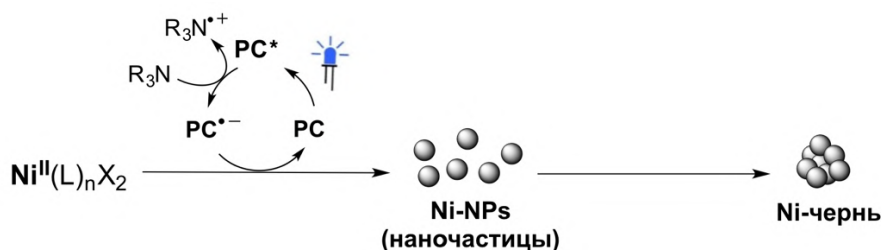
№	PC (мольн.%)	Условия облучения	Время (ч)	Выход, %
1	<b>CN-OA-m</b> (3.33 мг/мл)	синие светодиоды, 450 нм	72	49 <sup>1</sup>
2	<b>CN-OA-m</b> (3.33 мг/мл)	зеленые светодиоды, 520 нм	168	88
3 <sup>2</sup>	<b>CN-OA-m</b> (3.33 мг/мл)	зеленые светодиоды, 520 нм	8	99
4 <sup>2</sup>	<b>CN-OA-m</b> (3.33 мг/мл)	белый свет	8	20 <sup>1</sup>
5	<b>Ir-2</b> (1)	синие светодиоды, 450 нм	24	33 <sup>1</sup>
6	<b>Ir-2</b> (0.02)	синие светодиоды, 450 нм	24	77
7	<b>без PC</b>	ультрафиолет, 365 нм	3	26 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Наблюдалось выпадение никелевой черни; <sup>2</sup> арилирование проводили с *n*-бромметилбензоатом вместо *n*-фторбромбензола.

Авторами установлено, что каталитическая система **CN-OA-m**/[Ni] может оказаться неэффективной из-за слишком быстрого восстановления никеля, что приводит к

образованию его неактивной формы – никелевой черни. Скорость восстановления регулировалась авторами путем изменения длины волны облучения. В случае менее энергетичного зеленого света (520 нм) реакция происходит медленнее, однако дуальная система остается наиболее стабильной (Таблица 5, № 1-4). Авторы работы [142] наблюдали потемнение реакционных смесей и в случае использования известного гомогенного катализатора **Ir-2** (рис. 37). Эффективность реакции, в терминах выхода продукта, зависела от загрузки иридиевого фотокатализатора. Снижение загрузки с 1 до 0.02 мольн.% позволило повысить выход продукта за 24 часа облучения (Таблица 5, № 5,6). УФ-облучение в отсутствие фотокатализатора также приводит к образованию никелевой черни (Таблица 5, №7).

Таким образом, настройка внешнего воздействия (длина волны и мощность облучения) является важным фактором, также определяющим эффективность взаимодействия катализаторов в составе дуальной системы. Свет с различной длиной волны оказывает косвенное влияние на взаимодействие между фотокатализатором и металлокомплексом. Использование слишком мощного облучения может привести к дезактивации каталитической системы, ввиду высокой скорости генерации частиц никеля, которая превышает скорость окислительного присоединения. В результате, основным процессом является агрегация частиц никеля (Оствальдовское созревание) в наночастицы, а, затем, в никелевую чернь, неактивную в катализе (Рисунок 42).

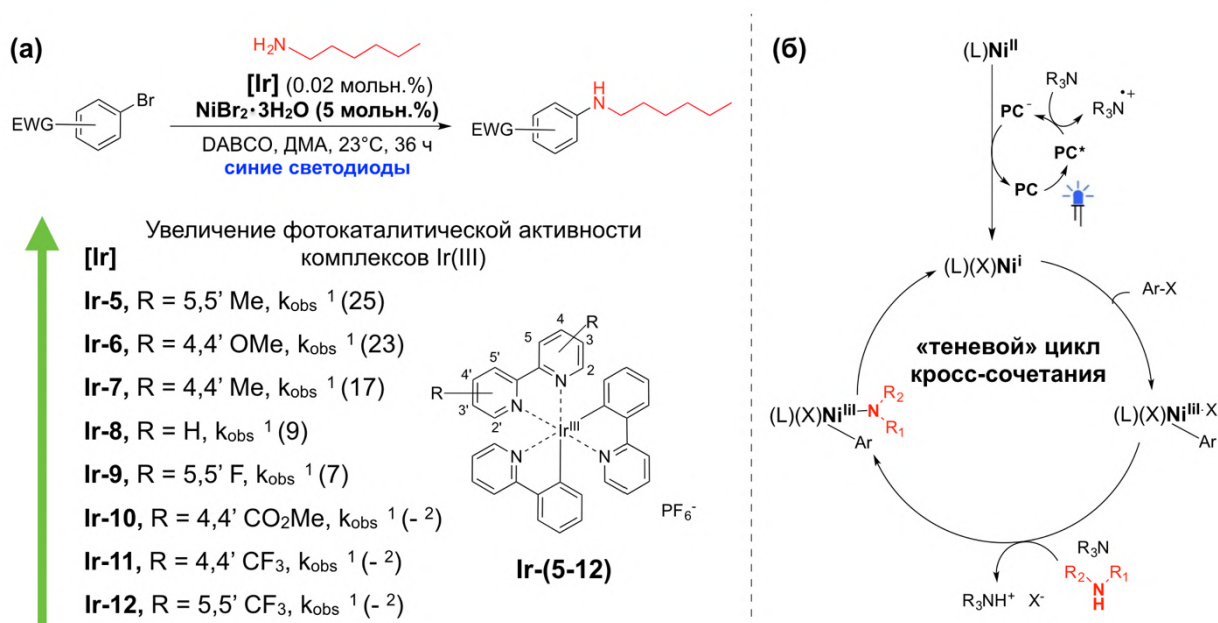


**Рисунок 37.** Образование неактивных никелевых частиц в катализе, в результате слишком активного фотовосстановления [142].

Механизм реакции C(sp<sup>2</sup>)-N сочетания в условиях дуального катализа PC/[Ni] остается предметом дискуссий. Реагирующие амины различной природы обладают высокой координирующей способностью к никелю, изменяя в различной степени RedOx-свойства образующихся никелевых комплексов, что влияет на их способность к восстановлению под действием фотокатализатора в возбужденном состоянии [143]. Некоторые реагирующие амины способны окисляться возбужденным состоянием фотокатализатора, при этом запуская радикальный механизм реакции. Перечисленные факторы не только делают изучаемую реакцию чрезвычайно субстратоспецифичной, но и затрудняют вывод общего механизма этого превращения. Ведутся активные механистические исследования, которые

включают: а) стехиометрические эксперименты, б) изучение кинетики тушения возбужденного состояния РС (зависимости Штерна-Фольмера) и в) измерение квантовых выходов реакции [144-146].

Важным этапом понимания механизма реакции стала работа МакМиллана [145], в которой детально исследован механизм арилирования алифатических аминов. На основании измеренного квантового выхода реакции ( $>1$ ) и других экспериментов авторами была высказана гипотеза о реализации «теневого» цикла кросс-сочетания Ni(I)/Ni(III) в реакции арилирования алифатических аминов с использованием дуальных систем [Ir]/[Ni] (Рисунок 38).



**Рисунок 38.** (а) Взаимосвязь между строением иридиевого фотокатализатора и наблюдаемой скоростью реакции  $k_{\text{obs}}^1$  – константа скорости [мкМ/с]; <sup>2</sup> – реакция не идет; (б) предложенный механизм реакции с участием никеля в «теновом» цикле [145].

Ранее предложенные механизмы (рис. 22 и 25, т.н. Ni(0)/Ni(II)/Ni(III)), включают участие фотокатализатора в каждом цикле. Данный же механизм (Ni(I)/Ni(III)) предполагает, что в фотокатализатор не принимает непосредственного участия в цикле кросс-сочетания (Рисунок 38, (б)), а только в генерации каталитически активного комплекса Ni(I), осуществляющего саму реакцию кросс-сочетания. Тот факт, что процесс останавливается в темноте, но продолжается при дальнейшем облучении, по мнению авторов, указывает на исключительно низкую стабильность комплексов Ni(I), поэтому для поддержания эффективности реакции необходимо их постоянное генерирование, что реализуется только на свете. Авторы также указывают, что роль фотокатализатора для восстановления никеля, подтверждается взаимосвязью между строением фотокатализатора и эффективностью реакции арилирования гексиламина (Рисунок 38, (а)). В работе установлено, что введение

донорных заместителей в фрагмент  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})$ , в составе комплексов **Ir-5,6** увеличивает активность фотокатализатора, поскольку обеспечивает эффективное восстановление никелевого прекурсора.

Ответ на вопрос, реализуется ли цикл кросс-сочетания  $\text{Ni(I)/Ni(III)}$  или  $\text{Ni(0)/Ni(II)/Ni(III)}$ , по-видимому, зависит от многих факторов, в том числе условий реакции, используемых катализаторов и добавок, а также природы субстратов. Так, авторы работы [144], сравнивая скорости реакции при использовании различных никелевых прекурсоров, показали, что арилирование амидов, по видимому, все же осуществляется по механизму  $\text{Ni(0)/Ni(II)/Ni(III)}$ . Нельзя также исключать одновременной реализации нескольких механизмов реакции.

Таким образом, никель/фоторедокс-катализируемое аминирование галогенаренов является исключительно привлекательной перспективной альтернативой классическому Pd-катализируемому аминированию (реакции Бухвальда-Хартвига). К ее несомненным преимуществам можно отнести использование солей никеля вместо более дорогого палладия, а также использование простых аминов в качестве добавок/лигандов вместо сложных фосфиновых хелаторов. Кроме того, гомогенность реакционной смеси в условиях реакции позволяет значительно повысить эффективность этого метода с использованием проточных фотореакторов. Однако остаются нерешенными ряд проблем. Во-первых, существенная субстратоспецифичность реакции, особенно в случае арилирования анилинов, а также при наличии стерических затруднений в субстратах. Кроме того, реакция нередко проводится при повышенной температуре (до 80 °C), что усложняет технику эксперимента и снижает ее энергоэффективность. Преодолеть эти сложности должна позволить разработка новых фотокаталитических систем, а также более детальное исследование параметров внешнего воздействия на систему с целью оптимизации процесса.

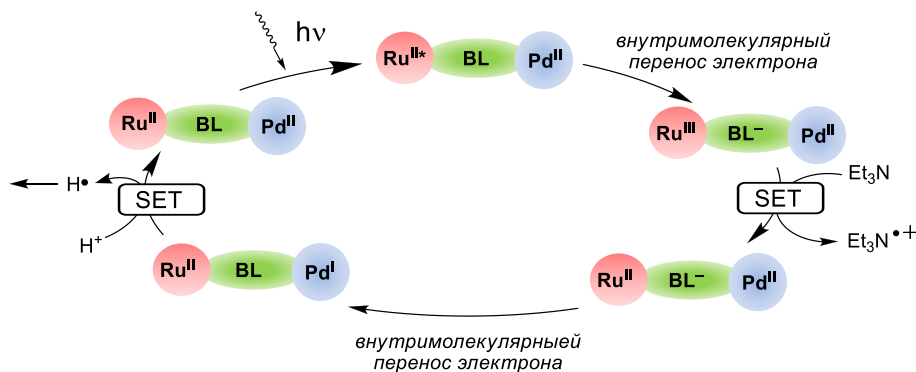
## **2.6 Бифункциональные фотокатализаторы на основе биядерных комплексов**

Как отмечено выше, одной из ключевых стадий работы каталитических систем является взаимодействие между металлокомплексом и фотокатализатором: как на этапе активации каталитической системы, так и в рамках каталитического цикла. Логичным шагом к повышению активности и активности дуальных каталитических систем является создание гибридных (бифункциональных) катализаторов, в которых фотокатализатор и металлокомплекс ковалентно связаны в одну молекулу [147-148].

В литературе представлено большое число разнообразных биметаллических систем на основе комплексов Ru-M и Ir-M, (где M = Pd, Pt, Cu, Co, Ni, Mn и т.д.), связанных мостиковыми лигандами (bridging ligands, **BL**) различного строения [87, 140, 149-151]. Отдельные примеры таких каталитических систем были уже рассмотрены выше, однако, применение данного подхода металлофоторедокс-катализу к настоящему моменту ограничивается лишь отдельными примерами.

Тем не менее, использование и подробное исследование каталитических свойств такого рода систем до последних лет было направлено преимущественно на процессы фотогенерации водорода [152] и фотокаталитического восстановления CO<sub>2</sub> [153-154], действие которых основано на переносе электрона между фотокатализатором и каталитическим центром. Несмотря на то, что данные реакции далеки от органического синтеза, в рамках этих исследований довольно подробно изучены RedOx- и оптические свойства разнообразных биядерных комплексов, что может быть подспорьем для разработки новых систем для органического синтеза в условиях фотокатализа. Поэтому наиболее репрезентативные результаты будут рассмотрены ниже.

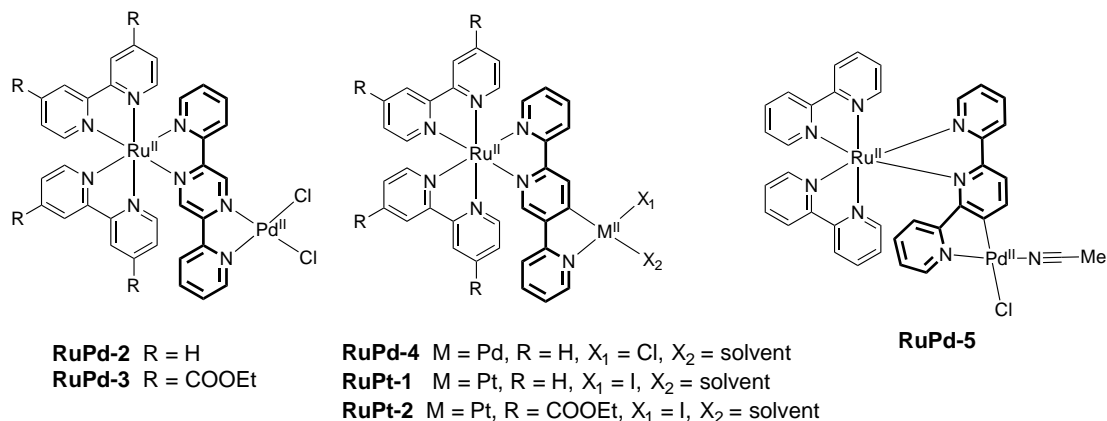
Общий механизм фотогенерации водорода, катализируемой биядерным комплексом Ru-Pd, изображен на рисунке 39. При облучении видимым светом электрон переходит из центра Ru(II) на  $\pi^*$ -орбитали мостикового лиганда (перенос заряда металл-лиганд, MLCT). Затем Ru(III) принимает электрон от восстановителя (триэтиламина), после чего происходит перенос электрона от мостикового лиганда к Pd(II) и восстановление протона [152].



**Рисунок 39.** Механизм фотогенерации водорода в системах Ru/Pd [152].

Основной характеристикой каталитической активности исследуемой системы обычно является величина TON. Сравнение активности дуальных (ковалентно несвязанных) и бифункциональных (ковалентно связанных) систем удобно проводить, используя значения TON. Систематическое теоретическое и экспериментальное исследования Ru-Pd и Ru-Pt биядерных комплексов в фотогенерации водорода описана в работах Воса и Рау. В работах [155-158] исследуются комплексы на основе различных дитопных лигандов: 2,5-бис(пиридин-2-ил)пиразина (**RuPd-2** и **RuPd-3**), 2,2':5',2''-терпиридина (**RuPd-4**, **RuPt-1** и

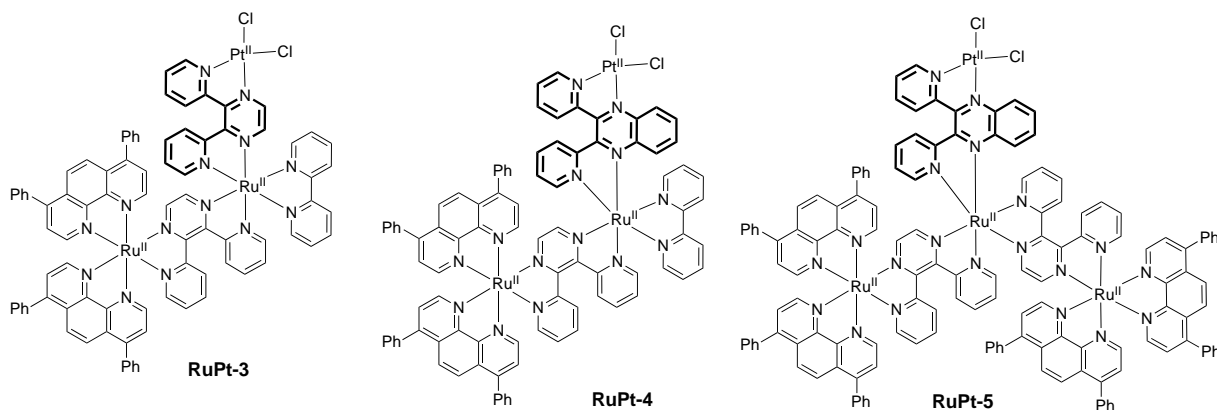
**RuPt-2**) и 2,2':6',2''-терпиридина (**RuPd-5**) (Рисунок 40). Было установлено, что **RuPd-2** не проявляет каталитической активности, и только наличие электроноакцепторных заместителей в составе комплекса **RuPd-3** позволило достичь TON 400 за 18 ч. Среди циклометаллированных комплексов **RuPd-4** и **RuPd-5** только первый оказался каталитически активным (TON 138, что меньше, чем в случае **RuPd-3** комплекса).



**Рисунок 40.** Биядерные комплексы, активные в фотогенерации водорода.

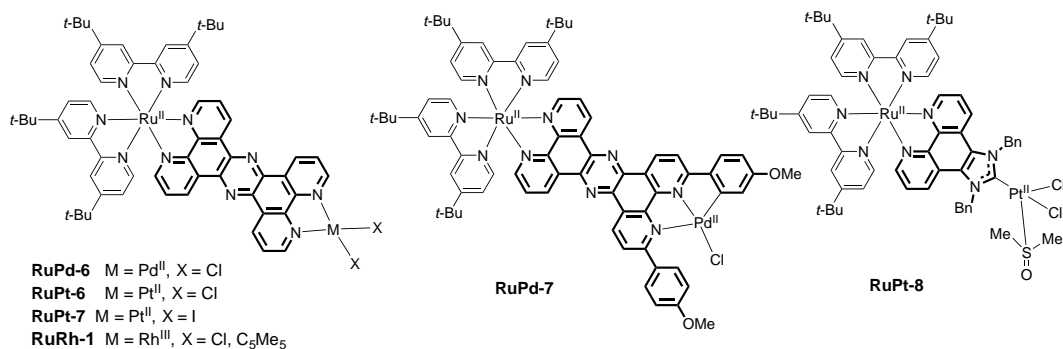
В сравнении с дуальной каталитической системой (Ru-комплекс/Pd(MeCN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) за 8 ч реакции TON был выше в случае биядерных систем. Комплексы с платиной **RuPt-1** и **RuPt-2** показали TONs 80 и 650, соответственно, и оказались более активными, чем дуальные системы сравнения.

Этими же авторами были исследованы комплексы **RuPt-3** – **RuPt-5** в работе [159] (Рисунок 41). Было изучено влияние  $\pi$ -расширенной системы мостикового лиганда и увеличения количества фотоактивных центров в составе супрамолекулярного катализатора на эффективность реакции генерации водорода. Комплекс **RuPt-5**, содержащий три центра Ru(II), оказался менее активным, чем комплекс **RuPt-4** (значения TON 110 и 230, соответственно), что было объяснено авторами стерической нагрузкой в комплексе **RuPt-5**. Комплекс **RuPt-3** показал TON 130 и оказался также эффективен, как и **RuPt-4** комплекс. Таким образом, использование  $\pi$ -расширенной системы в составе дитопного лиганда является перспективным с точки зрения дизайна новых систем такого типа.



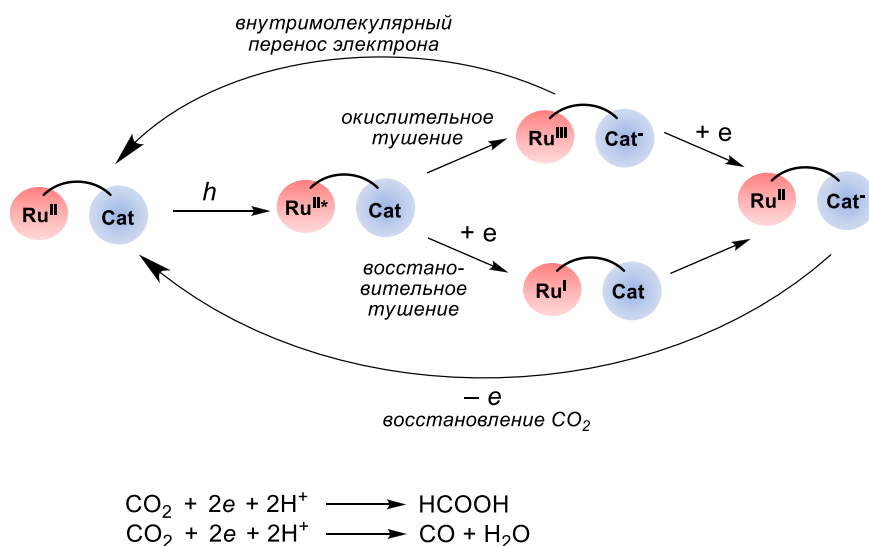
**Рисунок 41.** Полиядерные комплексы, активные в фотогенерации водорода.

В качестве мостиковых лигандов широко используются гетероароматические системы, которые включают азиновые фрагменты. Классическим примером являются дитопные лиганды на основе тетрапиридофеназина. В работах Рау [160-162] проведен поиск оптимального способа связывания и структуры перефирийных лигандов на примере комплексов **RuPd-6**, **RuPt-6** и **RuPt-7** (Рисунок 42). Эти катализаторы в фотогенерации водорода показали значения TON 238 (18 ч), 7 (18 ч) и 279 (70 ч), соответственно. Комплекс **RuPt-7** продемонстрировал наибольшую стабильность в условия реакции, что позволило увеличить время реакции до 70 ч и, тем самым, увеличить TON. Менгеле и Рау [163] были первыми, кто предложили для данной реакции комплекс **RuRh-1**, который оказался чрезвычайно стабильным. Палладацикл содержащий комплекс **RuPd-6** изучался в работе [164]. Хотя комплекс **RuPd-7** проявил меньшую активность, чем **RuPd-6**, он сохраняет свою эффективность спустя длительное время реакции (25 ч). Важно отметить, что авторы наблюдали образование коллоидных частиц Pt и Pd в ходе реакции. Было установлено, что именно по этой причине Pt комплекс оказался менее активным. Комплекс с ННС лигандом **RuPt-8** изучался в работе [165] и оказался активнее, чем комплекс **RuPt-6**. Было установлено, что эффективность **RuPt-8** может быть увеличена в присутствии йодид-анионов, в результате обмена лигандов *in situ*.



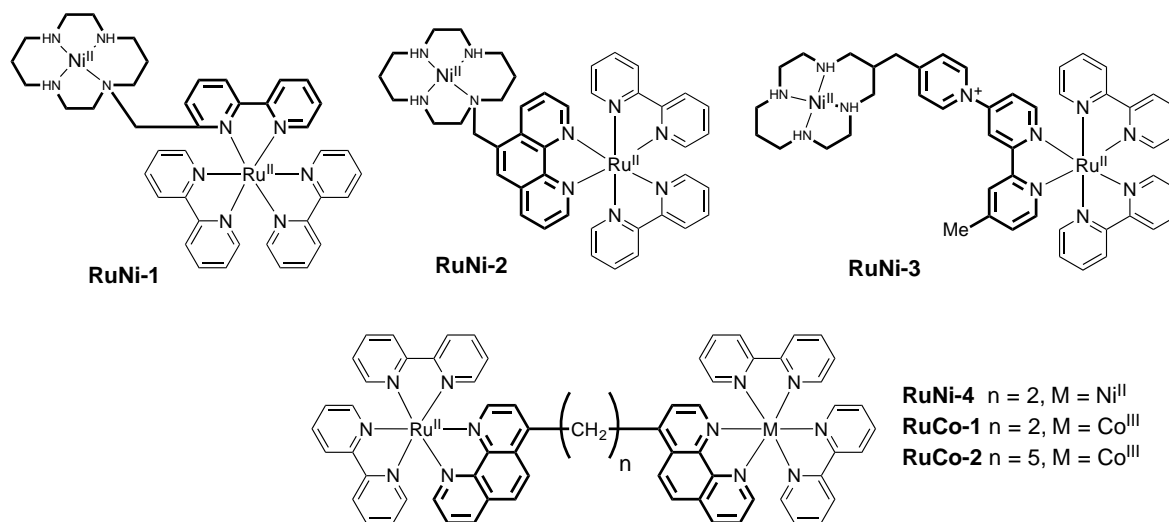
**Рисунок 42.** Биядерные комплексы на основе тетрапиридофеназиновых линкеров, активные в фотогенерации водорода.

Общий принцип фотовосстановления  $\text{CO}_2$  с использованием супрамолекулярных фотокатализаторов показан на рисунке 43 [154]. Катализатор состоит из фотокатализатора (обычно, комплекса рутения) и металлокомплексного катализатора (Cat). Под действием облучения фотокатализатор переходит в возбужденное состояние, в котором может отдавать электрон катализатору (окислительное тушение) или принимать электроны от восстановителя (восстановительное тушение). Восстановительное тушение также сопровождается переносом электрона к катализатору. В первом случае супрамолекулярный катализатор может релаксировать в основное состояние посредством следующего переноса электрона, поэтому второй способ считается предпочтительным.



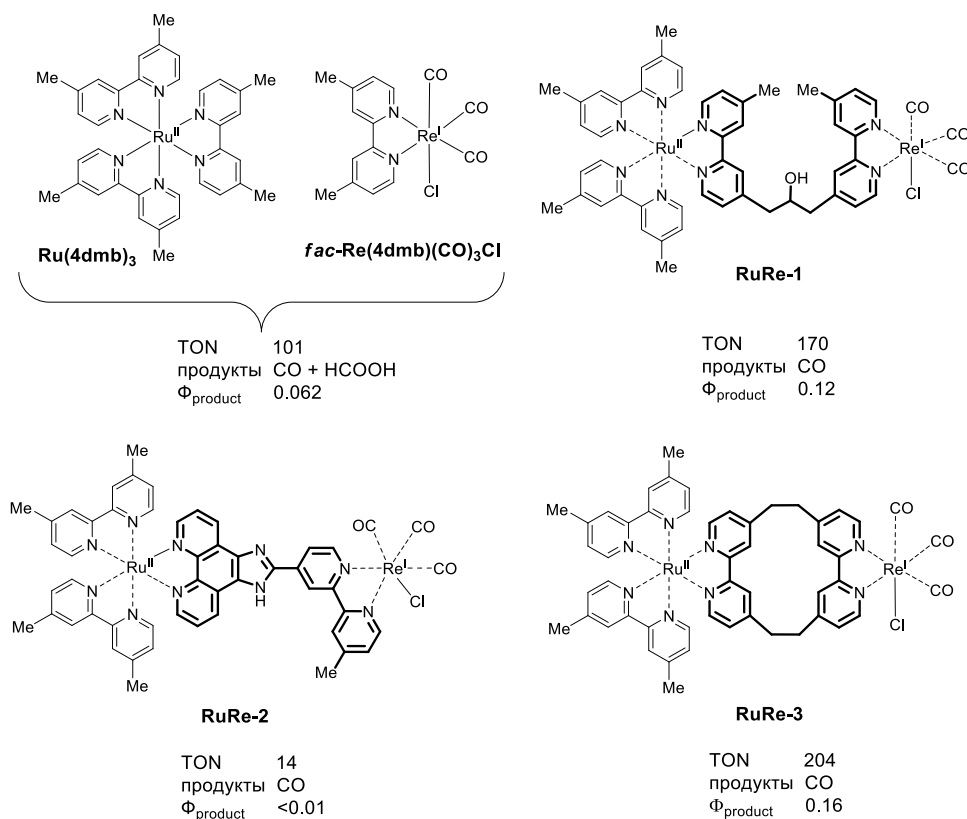
**Рисунок 43.** Схематический механизм восстановления  $\text{CO}_2$  с использованием супрамолекулярных фотокатализаторов [154].

В группе Кимура впервые предложили использовать для фотореакции восстановления  $\text{CO}_2$  до  $\text{CO}$  биядерные комплексы **RuNi-1–RuNi-3** (Рисунок 44), в которых фотоактивный фрагмент  $\text{Ru(II)}$  и  $\text{Ni(II)}$ -комплекса с циклом соединены ковалентно с помощью гибких алифатических линкеров [166-168]. Побочным процессом при восстановлении  $\text{CO}_2$  является фотопромотируемое восстановление воды. Авторы работы продемонстрировали высокую селективность восстановления в случае биядерных комплексов в сравнении с дуальными системами сравнения, однако значения TON были низкими. Комплексы **RuNi-4**, **RuCo-1** и **RuCo-2**, содержащие бис(1,10-фенантролин)овые мостиковые лиганды были синтезированы в работе Коматзуки с сотрудниками [167], однако они показали скромные значения TON и невысокую селективность  $\text{CO}/\text{H}_2$ .



**Рисунок 44.** Биядерные комплексы, активные в фотовосстановлении  $\text{CO}_2$  до  $\text{CO}$ .

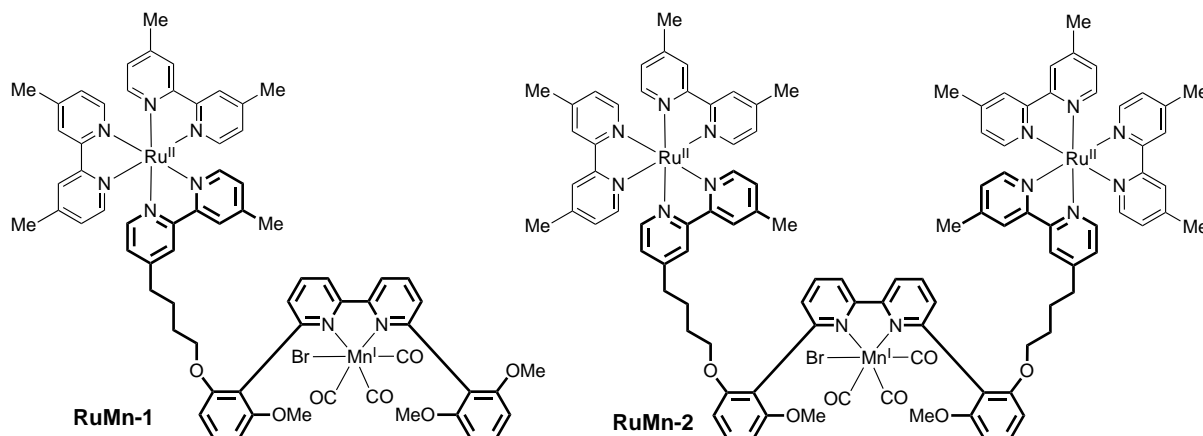
В 2005 году группой Ишитани было показано, что активными биметаллическими системами для фотовосстановления  $\text{CO}_2$  являются биядерные комплексы Ru–Re [169]. С этого момента было исследовано много гибридных фотокаталитических систем, что позволило выявить влияние структуры мостикового лиганда на эффективность каталитической системы. Показательным примером являются результаты, полученные в работах [169-170] (рисунок 45).



**Рисунок 45.** Фотовосстановление  $\text{CO}_2$  в присутствии биядерных комплексов **RuRe**.

Так, связывание фотокатализатора и Re-металлокомплекса гибким линкером (комплекс **RuRe-1**) позволило повысить квантовый выход, TON и селективность реакции по сравнению с дуальной каталитической системой. Однако, использование жесткого линкера (**RuRe-2**), напротив, снизило эффективность процесса. Наилучший результат был достигнут при использовании макроциклического мостикового лиганда (**RuRe-3**), который с одной стороны обладает гибкостью, а с другой – обеспечивает пространственную близость фотокатализатора и Re-комплекса. Таким образом, ковалентное связывание компонентов дуальной каталитической системы может привести как к увеличению, так и её снижению эффективности, а выбор правильной структуры мостикового лиганда является ключевым фактором при создании таких систем.

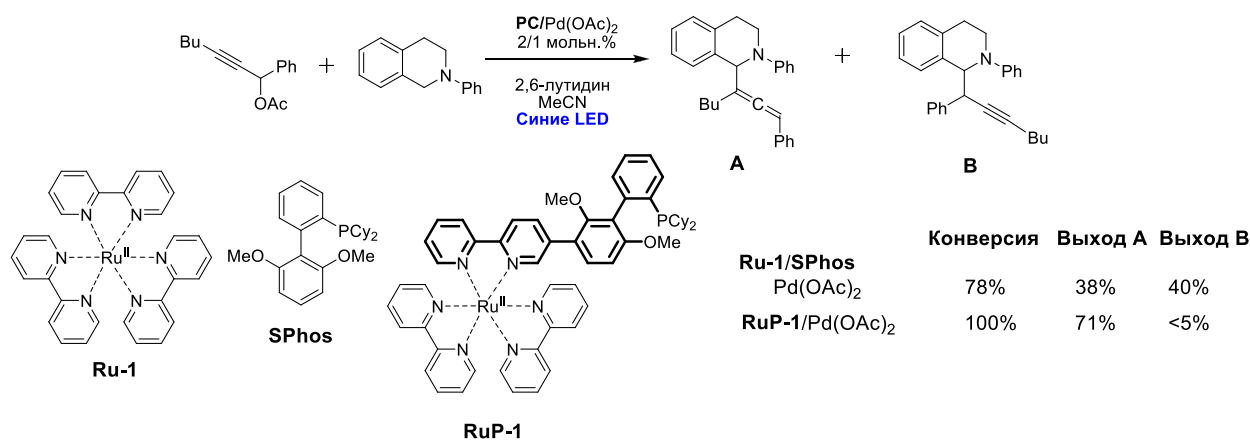
В группе Ишитани также описаны бифункциональные катализаторы на основе комплексов **RuMn-1** и **RuMn-2** (Рисунок 46), в которых Re заменен на более доступный металл – Mn [171]. Комплекс **RuMn-1** оказался активнее, чем **RuMn-2** и дуальные системы сравнения. В сравнении с комплексами **RuRe** изучаемые в работе уступают по селективности восстановления CO<sub>2</sub>, а основным продуктом является HCOOH.



**Рисунок 46.** Системы Ru-Mn для фотовосстановления CO<sub>2</sub> [171].

В органическом синтезе такие каталитические системы остаются практически неизученными, хотя в последние годы появилось несколько примеров успешного применения биядерных комплексов в металлофоторедокс-катализируемых реакциях.

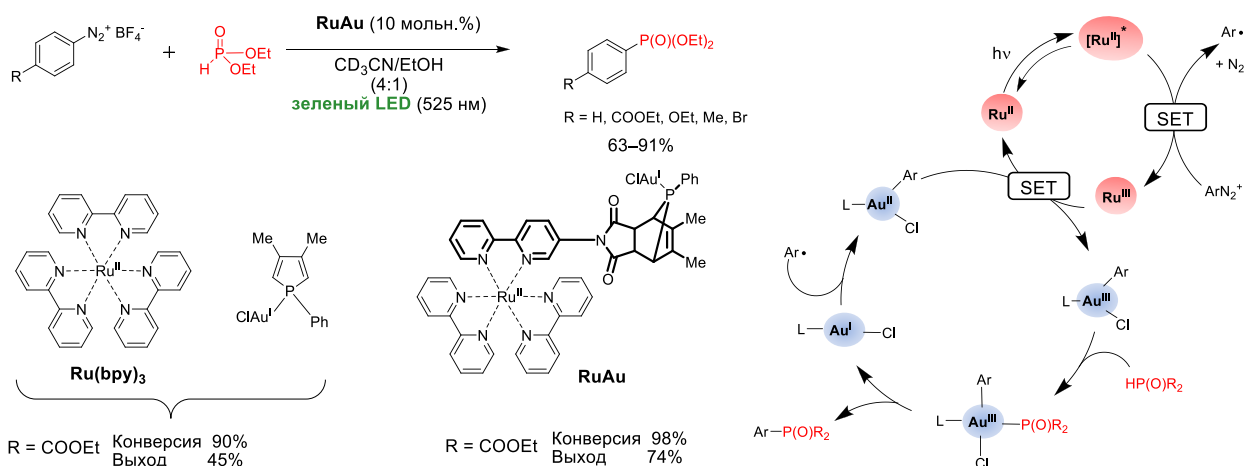
В недавней работе [172] авторы осуществили металлофоторедокс-катализируемое CН-алленилирование *N*-арилтетрагидроизохинолинов, используя в качестве катализаторов биядерные фосфиновые комплексы Ru–Pd и Ir–Pd (Рисунок 47).



**Рисунок 47.** Сравнение смешанной и гибридной каталитических систем в фоторедокс-катализируемом CН-аллилировании N-арилтетрагидроизохинолинов. [172]

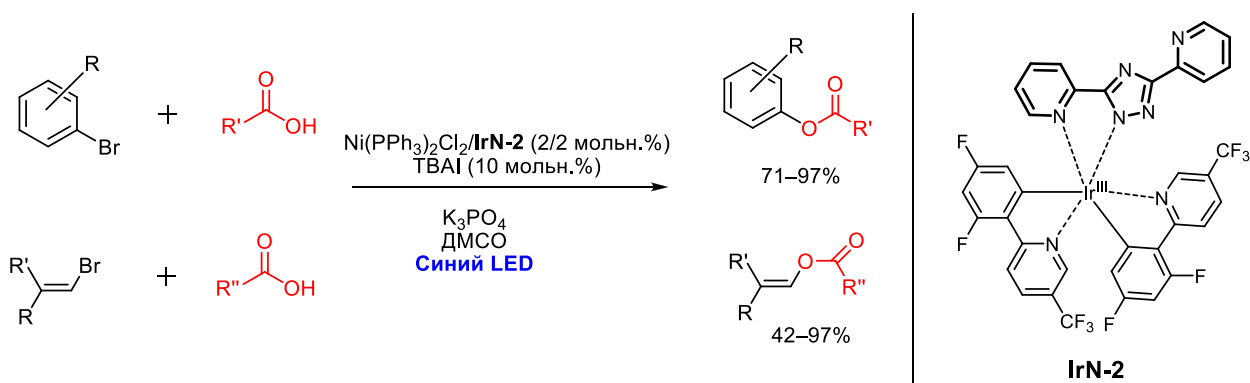
В данной реакции фотоактивный комплекс рутения(II) или иридия(III) необходим для генерирования радикала из тетрагидроизохинолина в результате фотоиндуцированного одноэлектронного окисления. Образующийся радикал перехватывается в координационную палладия с высвобождением ацетат-аниона. После второго внутримолекулярного одноэлектронного переноса PC–Pd происходит восстановительное элиминирование с образованием целевых продуктов. Авторами продемонстрировано, что отдельные каталитические системы не позволяют получить целевой продукт с выходом более 38%. Среди биядерных каталитических систем максимальную конверсию и селективность обеспечил катализатор **RuP-1**/[Pd], который был использован для синтеза представительной серии с выходами 39-73%. Таким образом, связывание фотоактивного комплекса и металлокомплексного катализатора позволяет повысить не только активность катализатора, но и его селективность.

В недавней работе [173] авторы предложили каталитическую систему арилирования диэтилфосфита солями арилдиазония (Рисунок 48). В качестве катализаторов авторы изучили изомерные биядерные комплексы **RuAu**. Реакция протекает по радикальному механизму с образованием арил-радикала в результате одноэлектронного восстановления соли диазония. Авторы провели серию экспериментов по выявлению влияния облучения, природы катализатора, а также ковалентного связывания комплекса рутения и золота на протекание реакции. Образование продукта наблюдалось во всех случаях, когда в реакционной смеси присутствовал комплекс золота. а выход варьировался от 33 до 64%, что обусловлено легким восстановлением соли диазония в соответствующий арил-радикал. Однако, наибольший выход (74%) и селективность были получены именно при облучении в присутствии биядерного комплекса **RuAu**.



**Рисунок 48.** Сравнение смешанной и гибридной каталитических систем в фоторедокс-катализируемом фосфонилировании солей диазония.

В уже упомянутой недавней работе [140] авторы продемонстрировали, что именно гибридная каталитическая система **IrN-2**/ $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  обеспечивает высокие выходы C–O сочетания карбоновых кислот как с арилбромидами, так и с винилбромидами (Рисунок 49). Следует отметить, что образование целевого продукта наблюдалось только при использовании комплексов **IrN-1** и **IrN-2**, а в присутствии других комплексов и отдельных каталитических систем образования продукта не происходило. Таким образом, наличие и природа мостикового в данном случае определяют не только скорость, но и принципиальную возможность протекания реакции.



**Рисунок 49.** Ni/фоторедокс-катализируемое C–O сочетание с использованием бифункциональной каталитической системы [140].

Вышерассмотренные примеры демонстрируют большое разнообразие доступных мостиковых лигандов и их комплексов, а также возможности настройки каталитической активности системы. Природа и гибкость дитопных лигандов, расстояние между фотоактивным и каталитическим центрами позволяют управлять скоростью передачи электрона и энергии между ними. ОВ-потенциал фотокатализатора может быть «настроен» путем выбора тех или иных заместителей в солигандах Ru или Ir. Выбор дополнительных лигандов вокруг металлоцентра также позволяет оптимизировать селективность и скорость

каталитического процесса. Применение данного опыта для создания высокоэффективных катализаторов для осуществления процессов под действием видимого света представляется весьма перспективным.

## 2.7 Заключение по обзору литературы

Металлофоторедокс (metallaphotoredox) катализ, сочетающий фото- и металлокомплексный катализ, позволяет проводить реакции, катализируемые переходными металлами, в мягких условиях под действием видимого света. С помощью данной методологии известные реакции кросс-сочетания, которые проводятся с использованием комплексов палладия, с добавками дорогостоящих фосфиновых лигандов, при высоких температурах, стало возможным проводить с использованием неблагородных металлов (например, Ni) в безлигандном варианте (или с использованием доступных N-лигандов), при комнатной температуре под действием света.

Дуальный катализ (PC/M) особенно сильно повлиял на подходы к осуществлению реакций образования связей углерод-гетероатом, которые в рамках данной методологии приобрели радикальный характер. Методология проведения Ni/фоторедокс-катализируемых реакций образования связей  $C(sp^2)-S(O_2)$  и  $C(sp^2)-N$  под действием видимого света является перспективной для синтеза фармацевтических субстанций и их предшественников, а также агрохимических реагентов, так как может стать более экологичным и экономичным способом их получения.

Эффективность каталитической системы в металлофоторедокс-катализе во многом определяется взаимодействием между фотокатализатором и металлокомплексом. Соединение в одну молекулу фотокатализатора и металлокомплекса в дуальном катализе под действием видимого нередко позволяет увеличить эффективность катализа за счет оптимизации процессов  $E_nT$  или SET между компонентами каталитической системы. Однако использование таких бифункциональных (гибридных) систем в реакциях кросс-сочетания под действием видимого света представлено в литературе лишь единичными примерами. Так, в литературе отсутствуют сведения о применении биядерных комплексов в дуальном катализе для создания связи  $C(sp^2)-S(O_2)$  под действием видимого света. Для образования связи  $C(sp^2)-N$  в условиях Ni/фоторедокс катализа не известны примеры модификации ароматических аминов с использованием катализаторов, где фотоактивный фрагмент и металлокомплекс объединены в одну молекулу. Использование молекулярных гибридных фотокатализаторов представляется перспективным подходом для создания более эффективных каталитических систем для этих важных реакций.

### 3. Обсуждение результатов

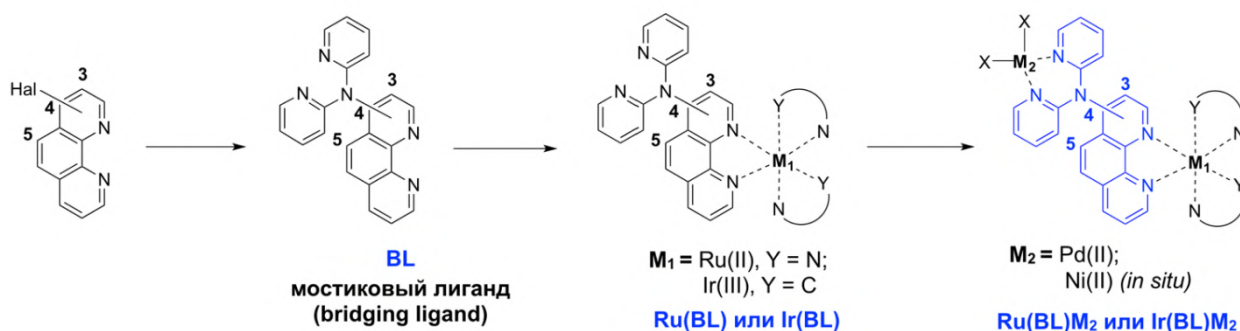
Проведенный обзор литературы позволяет заключить, что образование связей углерод-гетероатом в условиях Ni/фоторедокс-катализа под действием видимого света является прорывной методологией проведения данных реакций, поскольку позволяет использовать мягкие условия синтеза (комнатная температура) и доступные реагенты (перейти от Pd- к Ni-катализу). Это открывает возможность получения промышленно-важных продуктов органического синтеза более экологичным и экономичным способом. Однако рассмотренные в обзоре методы дуального катализа все еще находятся на стадии своего развития. Это проявляется в ограничении вводимых реагентов (как правило, выходы более 85% наблюдаются только в случае электроноакцепторных арилгалогенидов), а также в вопросах механизма рассматриваемых превращений в случае разных субстратов. Особенно важными эти вопросы представляются для реакции Ni/фоторедокс-катализируемого аминирования арилгалогенидов, так как данная реакция исключительно важна для синтеза биологически активных соединений.

Полипиридиновые комплексы рутения(II) и иридия(III) образуют привилегированный класс фотокатализаторов за счет благоприятного сочетания фотостабильности и фотофизических и электрохимических свойств. Тем не менее, поиск подходов повышения активности данных катализаторов с целью снижения их загрузки остается актуальным ввиду их высокой стоимости. Перспективными фотокатализаторами для металлофоторедокс-катализируемых реакций могут стать гибридные системы, в которых фотокатализатор содержит также хелатирующий блок для связывания с переходным металлом, чтобы облегчить взаимодействие между двумя компонентами каталитической системы в результате образования комплекса.

В случае Ru(II)- и Ir(III)-фотокатализаторов создание таких систем предполагает модификацию этих комплексов периферийным лигандом, который содержит дополнительный хелатирующий блок для связывания переходного металла. Выбор мостикового (дитопного) лиганда зачастую является решающим фактором, который определяет эффективность гибридного катализатора [86]. Соединение в одну молекулу металлокомплексного и фотоактивного фрагментов уже продемонстрировало свои преимущества, но для очень простых реакций: генерации водорода и восстановления CO<sub>2</sub>. Использование гибридных катализаторов, как показано в обзоре литературы, ограничено единичными примерами. Кроме того, существующие мостиковые полипиридиновые лиганды создают трудности при получении биядерных комплексов ввиду неселективности комплексообразования, что приводит к образованию гомобиядерных комплексов. Это

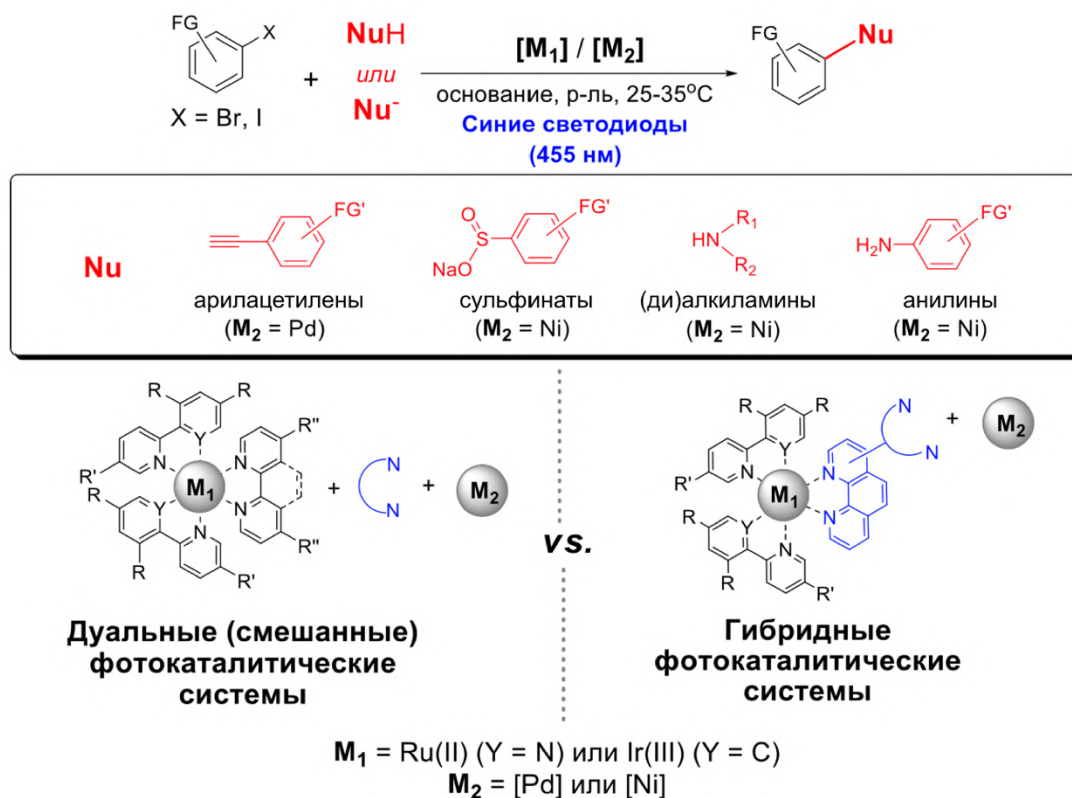
приводит к необходимости более трудоемких методик синтеза и усложняет очистку комплексов.

Платформой для получения дитопных лигандов в данной работе нами был выбран 1,10-фенантролин, поскольку его галоген-замещенные производные являются синтетически доступными исходными соединениями и открывают широкие возможности для разнообразной модификации с использованием реакций кросс-сочетания или нуклеофильного ароматического замещения [174]. Варьирование положения заместителя в этом гетероцикле становится дополнительным «рычагом» настройки физико-химических свойств и, соответственно, каталитической активности фотоактивных комплексов. В качестве дополнительного хелатирующего блока был выбран 2,2'-дипиридиламин, поскольку его способность к связыванию катионов металлов выражена слабее, чем у 1,10-фенантролина, что должно обеспечить селективное комплексообразование и упростить синтез и выделение моно- и биядерных комплексов (рис. 1). В данной главе принята новая нумерация рисунков и таблиц.



**Рисунок 1.** Стратегия синтеза гибридных фотокатализаторов **Ru(BL)**, **Ir(BL)** и биядерных комплексов на их основе.

В данной работе для исследования фотокаталитической активности гибридных катализаторов **Ru(BL)** и **Ir(BL)** выбраны реакции кросс-сочетания (рис. 2). Для исследования гибридных фотокаталитических систем **Ru(BL)/[Pd]** использовалась фотоускоряемая реакция Соногасиры, так как именно в этой реакции были впервые исследованы подобные системы. Гибридные фотокаталитические системы **Ru(BL)/[Ni]** и **Ir(BL)/[Ni]** исследованы в реакциях арилгалогенидов с сульфινатами натрия или аминами различного строения, поскольку с одной стороны данные реакции представляют интерес для синтеза биологически активных соединений, а с другой – использование гибридных каталитических систем в этих превращениях остается неизученным.



**Рисунок 2.** Гибридные и дуальные фотокаталитические системы и исследованные в работе реакции кросс-сочетания.

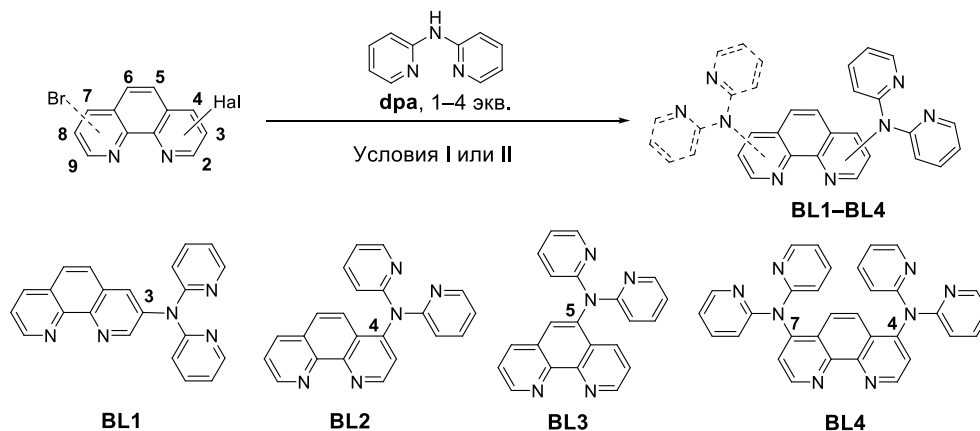
### 3.1. Синтез дитопных лигандов на основе 1,10-фенантролина и 2,2'-дипиридиламина<sup>1</sup>

Синтез дитопных (мостиковых) лигандов **VL** проводили с помощью арилирования 2,2'-дипиридиламина (табл. 1), в качестве исходных соединений использовались галогензамещённые 1,10-фенантролины. Pd-катализируемое аминирование оказалось нерезультативным в синтезе лигандов **VL** по данному пути. Получить целевые продукты удалось в условиях Cu-катализируемой реакции. Известно, что хелатирующие гетероциклические субстраты удается вводить в медь-катализируемое аминирование в жестких условиях ( $T > 200^\circ\text{C}$ ), без растворителя [175], поэтому нами был использован данный подход. В ходе оптимизации условий реакции варьировали природу медного прекурсора и соотношение реагентов. Для лиганда **VL1** оптимальным соотношением реагентов **3-Br-Phen** : **dpa** оказалось 1 : 1.5 и сульфат меди(II) в качестве катализатора (табл.

<sup>1</sup> При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации автора, в которых, согласно «Положению о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», отражены основные результаты, положения и выводы исследования: **Ionova V.A.**, Dmitrieva A.V., Abel A.S., Sergeev A.D., Evko G.S., Yakushev A.A., Gontcharenko V.E., Nefedov S.E., Roznyatovsky V. A., Cheprakov A.V., Averin A.D., Magdesieva T.V., Beletskaya I.P. Di(pyridin-2-yl)amino-substituted 1,10-phenanthrolines and their Ru(II)–Pd(II) dinuclear complexes: synthesis, characterization and application in Cu-free Sonogashira reaction // *Dalton Transactions* – **2024**. – Vol. 53, № 41. – pp. 17021–17035. EDN: RJSXKD. Импакт-фактор 3.3 (JIF). Объем 0,9375 п.л. *Личный вклад автора – синтез соединений, анализ данных, обсуждение и редактирование текста статьи.*

1, оп. 1-3). Дальнейшее увеличение загрузки дипиридиламина приводило к восстановлению галогенфенантролина, а продукт реакции не наблюдался.

**Таблица 1.** Cu-катализируемый синтез лигандов **BL1–BL4**.



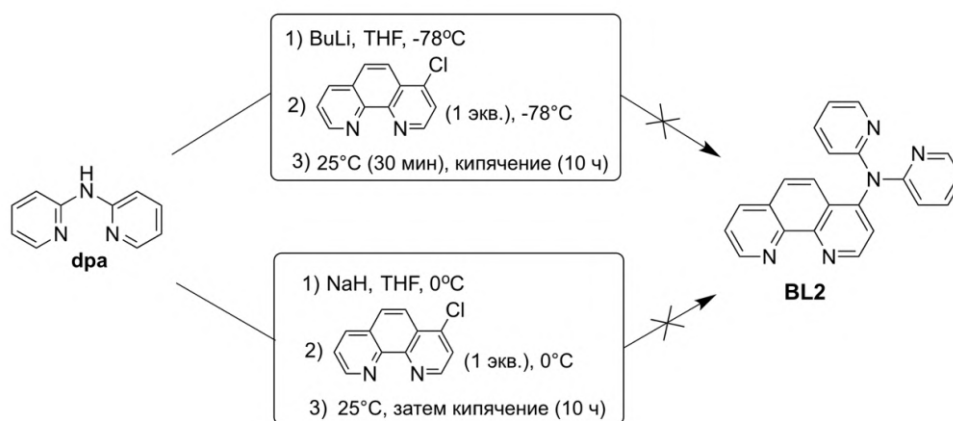
Опыт	Субстрат	dpa (экв.)	Катализатор (мольн. %)	Условия	Продукт	Выход <sup>1</sup> , %
1	<b>3-Br-Phen</b>	1	CuSO <sub>4</sub> (10)	I	<b>BL1</b>	15
2	<b>3-Br-Phen</b>	1.5	CuSO <sub>4</sub> (10)	I	<b>BL1</b>	32
3	<b>3-Br-Phen</b>	1	CuI (10)	I	<b>BL1</b>	–
4	<b>3-I-Phen</b>	1.5	CuI (20)	I	<b>BL1</b>	70
5	<b>4-Br-Phen</b>	1	CuSO <sub>4</sub> (10)	I	<b>BL2</b>	36
6	<b>4-Br-Phen</b>	1.5	CuSO <sub>4</sub> (10)	I	<b>BL2</b>	4
7	<b>4-Br-Phen</b>	1	CuSO <sub>4</sub> (20)	I	<b>BL2</b>	61
8	<b>5-Br-Phen</b>	1	CuSO <sub>4</sub> (10)	I	<b>BL3</b>	31
9	<b>5-Br-Phen</b>	1	CuI (20)	II	<b>BL3</b>	8
10	<b>5-Br-Phen</b>	1	CuI (40)	II	<b>BL3</b>	–
11	<b>4,7-Br-Phen</b>	4	CuSO <sub>4</sub> (10)	I	<b>BL4</b>	9

**Условия I:** Br-Phen (0.4 ммоль), dpa (1–4 экв.), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2–4 экв.), Cu-катализатор (10–20 мольн. %), 210°C, без растворителя, 24 ч. **Условия II:** Br-Phen (0.5 ммоль), dpa (1 экв.), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2 экв.), CuI (20–40 мольн. %), сухой ДМФА (1 мл), 140°C, 48 ч. <sup>1</sup> Указан препаративный выход.

Увеличение загрузки медного катализатора вдвое не привело к увеличению выхода продукта реакции. Значительно повысить выход продукта **BL1** (до 70%) удастся, если использовать более активный йодзамещенный субстрат (**3-I-Phen**) (табл. 1, оп. 4). В случае лиганда **BL2** эквимолярное соотношение реагентов является оптимальным (табл. 1, оп. 5,6). В этом случае, выход продукта составил 36%. Увеличение загрузки сульфата меди (II) до 20 мольн.% позволило повысить выход соединения **BL2** до 61% (табл. 1, оп. 7). Данный результат объясняется тем, что атом брома в 4 положении гетероциклов (пиридин, хинолин, 1,10-фенантролин) более активен в реакциях замещения. Для 5-замещенных 1,10-фенантролинов выход **BL3** составил 31% (табл. 1, оп. 8). Для данного лиганда также был протестирован протокол с использованием ДМФА в качестве растворителя (T = 140 °C). Однако эти опыты не оказались результативными даже с увеличением загрузки катализатора до 40 мольн.% (табл. 1, оп. 9,10). Реакция 4,7-дибром-1,10-фенантролина с 4 эквивалентами дипиридиламина в аналогичных условиях позволила получить тритопный лиганд **BL4** с выходом 9%. Таким образом, соединения **BL1–4** были получены при использовании 10–20

мольн.%  $\text{CuSO}_4$  в качестве катализатора и  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  в качестве основания без растворителя в расплаве при  $210^\circ\text{C}$ .

Были исследованы другие подходы к синтезу лиганда **BL2**, основанные на реакции нуклеофильного ароматического замещения, однако и они оказались неэффективны (рис. 3). Даже количественное депротонирование **dpa**, с использованием бутиллития при  $-78^\circ\text{C}$ , приводящее к образованию литиевой соли  $\text{Li}^+(\text{dpa})^-$  не позволило провести реакцию замещения с 4-хлор-1,10-фенантролином, что, по-видимому, обусловлено недостаточной нуклеофильностью данной соли (рис. 3). Использование гидрида натрия в качестве основания тоже не дало результата.



**Рисунок 3.** Нуклеофильное гетароматическое замещение с **dpa**<sup>-</sup>.

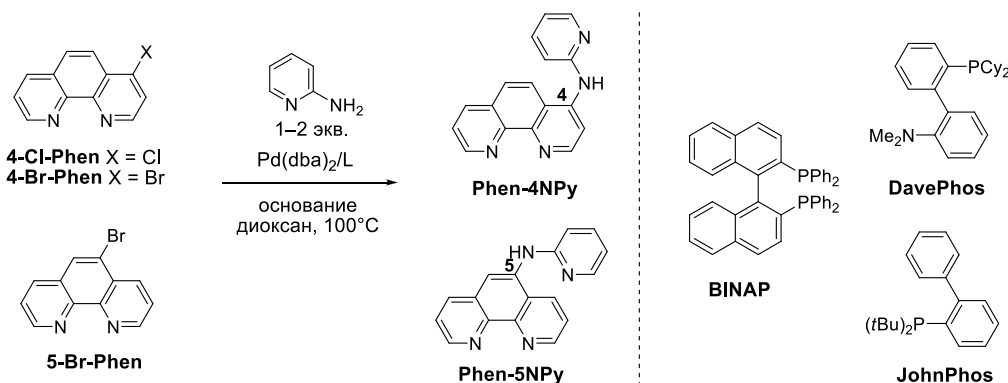
Так как предложенные выше пути синтеза осложняются координирующей способностью дипиридиламина и его низкой нуклеофильностью, для синтеза лигандов **BL2** и **BL3** были исследованы альтернативные синтетические стратегии. С этой целью предприняты попытки первоначально получить пиридин-2-ил-аминозамещенные 1,10-фенантролины **Phen-4NPy** и **Phen-5NPy** в условиях палладиевого катализа (таблица 2). В ходе оптимизации условий варьировали следующие параметры: соотношение исходных реагентов, фосфиновый лиганд, загрузку катализатора и природу основания. Наиболее показательные результаты оптимизации приведены в таблице 2.

Наибольший выход продукта аминирования 4-бром-1,10-фенантролина 2-аминопиридином достигнут при использовании каталитической системы  $\text{Pd}(\text{dba})_2/\text{BINAP}$  (4/4.5 мольн.%) и *t*-BuONa в качестве основания при эквимольном соотношении исходных реагентов (табл. 2, оп. 1,2). Препаративный выход целевого соединения **Phen-4NPy** в этих условиях составил 35% (табл. 2, оп. 2). Как увеличение, так и уменьшение загрузки катализатора приводит к снижению выхода (табл. 6, оп. 1, 3), использование другого основания ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ) или фосфинового лиганда (*JosiPhos*) не позволяет существенно увеличить выход (табл. 2, оп. 4, 5). Аналогично, изменение загрузки каталитической системы  $\text{Pd}(\text{dba})_2/\text{JosiPhos}$  также приводит к снижению выхода (табл. 2, оп. 6, 7). Использование менее

активного 4-хлор-1,10-фенантролина в качестве субстрата в аналогичных условиях с целью уменьшения степени протекания побочных реакций не позволило превысить выход 32–37% (табл. 2, оп. 8, 9).

Аминирование 5-бром-1,10-фенантролина 2-аминопиридином удалось провести с использованием каталитической системы Pd(dba)<sub>2</sub>/JosiPhos (8/9 мольн.%) и *t*-BuONa в качестве основания (табл. 2, оп. 10-12).

**Таблица 2.** Pd-катализируемое аминирование галоген-1,10-фенантролинов 2-аминопиридином



Опыт	Субстрат	Экв. амина	Лиганд	Pd(dba) <sub>2</sub> /L (мольн.%)	Основание (экв.)	Продукт (выход, %) <sup>1</sup>
1	4-Br-Phen	1.5	BINAP	2/2.5	<i>t</i> -BuONa	Phen-4NPy (30)
2	4-Br-Phen	1	BINAP	4/4.5	<i>t</i> -BuONa	Phen-4NPy (35 <sup>2</sup> )
3	4-Br-Phen	2	BINAP	8/9	<i>t</i> -BuONa	Phen-4NPy (26 <sup>2</sup> )
4	4-Br-Phen	1.3	BINAP	4/4.5	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Phen-4NPy (39)
5	4-Br-Phen	1.3	JosiPhos	4/4.5	<i>t</i> -BuONa	Phen-4NPy (42)
6	4-Br-Phen	2	JosiPhos	8/9	<i>t</i> -BuONa	Phen-4NPy (0)
7	4-Br-Phen	2	JosiPhos	2/2.5	<i>t</i> -BuONa	Phen-4NPy (31)
8	4-Cl-Phen	1.3	JosiPhos	4/4.5	<i>t</i> -BuONa	Phen-4NPy (32)
9	4-Cl-Phen	1.3	BINAP	4/4.5	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Phen-4NPy (37)
10	5-Br-Phen	1.3	BINAP	4/4.5	<i>t</i> -BuONa	Phen-5NPy (34)
11	5-Br-Phen	1.5	JosiPhos	4/4.5	<i>t</i> -BuONa	Phen-5NPy (31, 13 <sup>2</sup> )
12	5-Br-Phen	2	JosiPhos	8/9	<i>t</i> -BuONa	Phen-5NPy (39, 20 <sup>2</sup> )
13	5-Br-Phen	1.5	JosiPhos	2/2.5	<i>t</i> -BuONa	Phen-5NPy (22)
14	5-Br-Phen	1.5	DavePhos	4/4.5	<i>t</i> -BuONa	Phen-5NPy (0)
15	5-Br-Phen	1.5	JohnPhos	4/4.5	<i>t</i> -BuONa	Phen-5NPy (0)

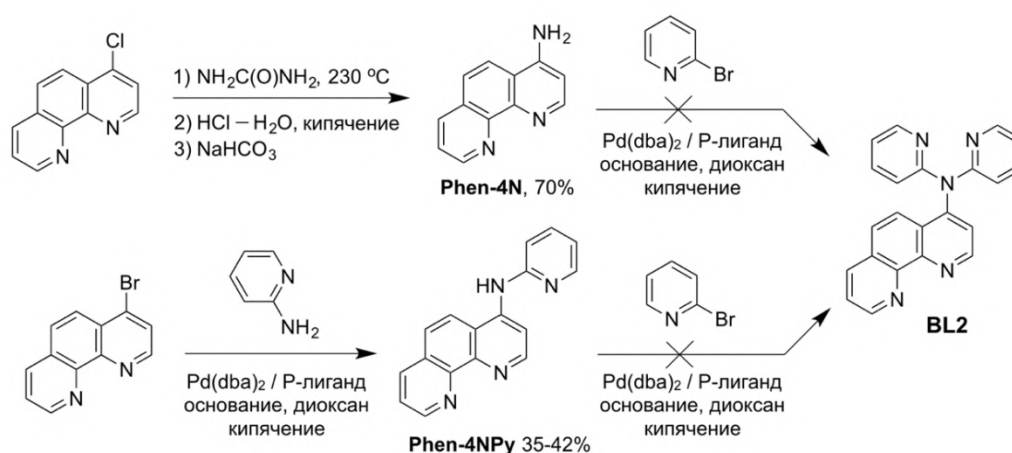
<sup>1</sup> – выход оценен по спектру ЯМР <sup>1</sup>H реакционной смеси; <sup>2</sup> – препаративный выход после колоночной хроматографии.

Препаративный выход целевого соединения **Phen-5NPy** в этих условиях только составил 20%. В отличие от соединения **Phen-4NPy**, выход 5-аминопроизводного **Phen-5NPy** увеличивается с повышением загрузки катализатора (табл. 2, оп. 11, 12). Снижение же загрузки катализатора приводит к снижению выхода (табл. 2, оп. 13). Использование фосфиновых лигандов DavePhos и JohnPhos приводило только к восстановлению связи C-Br (табл. 2, оп. 14, 15). Следует отметить, что фосфиновый лиганд JosiPhos одинаково

работает в синтезе соединений **Phen-4NPy** и **Phen-5NPy**, но при разном соотношении реагентов.

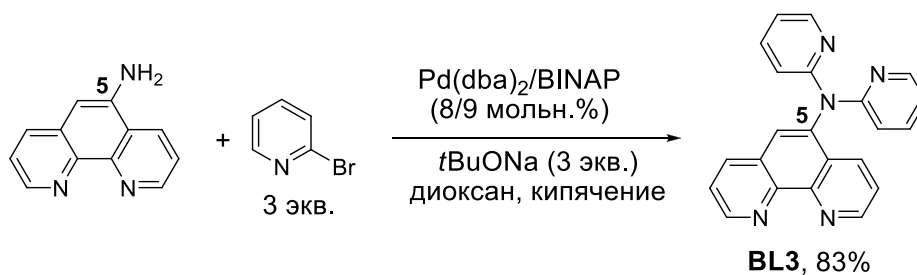
Препаративный выход соединения **Phen-4NPy** практически не отличается от выхода, оцененного по спектру ЯМР  $^1\text{H}$  реакционной смеси. Однако в случае соединения **Phen-5NPy** наблюдается существенное падение выхода после градиентной колоночной хроматографии на силикагеле. Это связано с тем, что продукт реакции и восстановленный 1,10-фенантролин имеют близкие значения  $R_f$ , что осложняет выделение соединения **Phen-5NPy** из реакционной смеси.

С целью проведения Pd-катализируемого аминирования был получен также 4-амино-1,10-фенантролин. Спекание 4-хлор-1,10-фенантролина с мочевиной при  $230^\circ\text{C}$  в течение получаса в стеклянном автоклаве с последующим кипячением в соляной кислоте позволило получить 4-амино-1,10-фенантролин (**Phen-4N**) с выходом 46% (рис. 4). Продукт выделили в виде осадка после нейтрализации системы раствором гидрокарбоната натрия и частичного упаривания. Введение соединений **Phen-4N** и **Phen-4NPy** в реакцию с 2-бромпиридином ни в условиях Pd-, ни в условиях Cu-катализируемого аминирования не привело к ожидаемым продуктам реакции (рис. 4), что вызвано пониженной нуклеофильностью аминогруппы в положении 4 фенантролинового ядра.



**Рисунок 4.** Синтез аминопроизводных 1,10-фенантролина и их каталитическое арилирование 2-бромпиридином.

В случае же лиганда **BL3** предложенный альтернативный подход к синтезу с использованием Pd-катализируемого диарилрования синтетически доступного 5-амино-1,10-фенантролина 2-бромпиридином оказался эффективным (рис. 5). Реакция хорошо протекает в присутствии каталитической системы  $\text{Pd}(\text{dba})_2/\text{BINAP}$ , целевой лиганд был получен с выходом 83%.



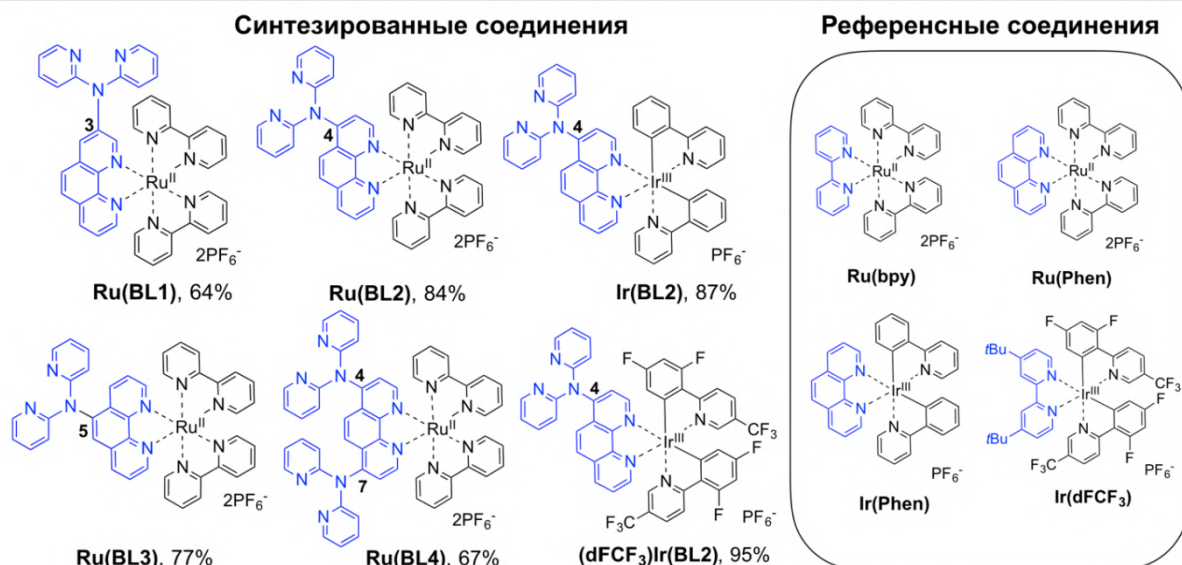
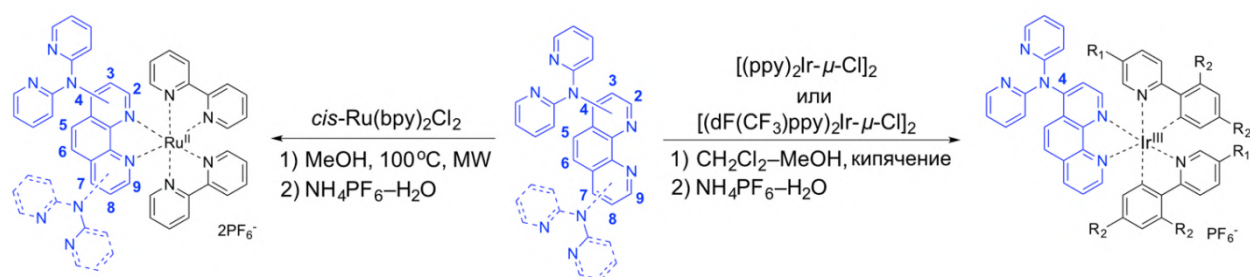
**Рисунок 5.** Альтернативный подход к синтезу **BL3**.

Таким образом, лиганды **BL1**, **BL3** и **BL4** получены в результате Cu-катализируемого аминирования соответствующих бром-замещенных 1,10-фенантролинов с удовлетворительными выходами 31–36%. Выход лиганда **BL1** удастся повысить при использовании 3-йод-1,10-фенантролина до 70%. Лиганд **BL2** удалось получить с более высоким выходом 61%. Для лиганда **BL3** предложен альтернативный подход к синтезу с использованием Pd-катализируемого диарилирования 5-амино-1,10-фенантролина 2-бромпиридином. Строение и состав всех полученных соединений подтверждены методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , а также масс-спектрометрией (MALDI-TOF) и ИК-спектроскопией.

### 3.2. Синтез мооядерных комплексов **Ru(II)** и **Ir(III)** и биядерных комплексов **Ru(II)–Pd(II)**<sup>2</sup>

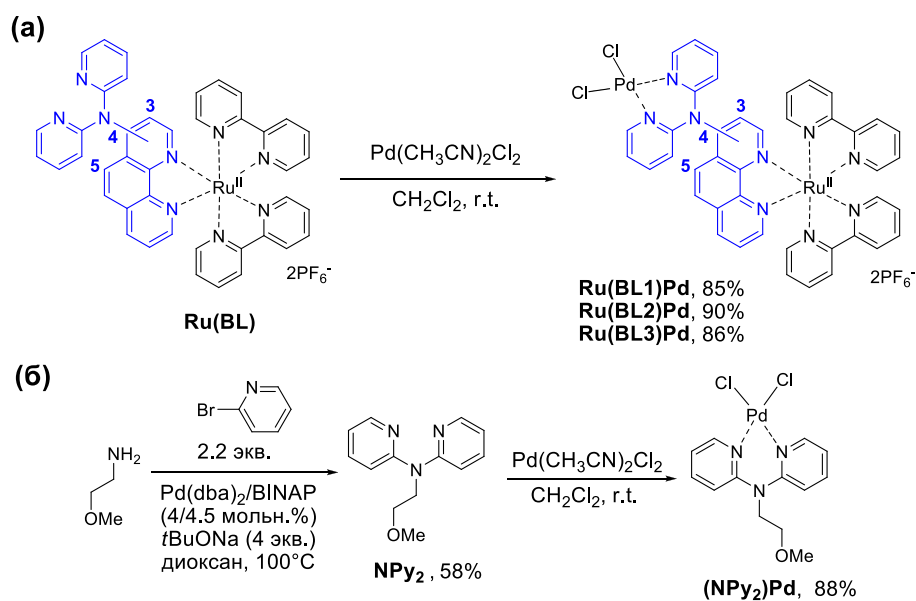
Синтез Ru-комплексов **Ru(BL)** осуществляли из *cis*- $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$  в микроволновом реакторе по стандартной методике, описанной для синтеза комплексов типа  $[\text{Ru}(\text{L})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$  (рис. 6). Комплексы были выделены путем осаждения из смеси метанола при добавлении насыщенного раствора  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ . Для выделения комплексов **Ru(BL1)**, **Ru(BL3)** и **Ru(BL4)** дополнительно потребовалась колоночная хроматография. Препаративные выходы целевых комплексов составили 64–84%. Ir-комплексы **Ir(BL2)** и **(dFCF<sub>3</sub>)Ir(BL2)** были получены с отличными выходами (87% и 95%, соответственно) при кипячении смеси дитопного лиганда **BL2** с соответствующим иридиевым прекурсором в смеси растворителей  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ –MeOH с последующей обработкой раствором  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ .

<sup>2</sup> При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации автора, в которых, согласно «Положению о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», отражены основные результаты, положения и выводы исследования: **Ionova V.A.**, Dmitrieva A.V., Abel A.S., Sergeev A.D., Evko G.S., Yakushev A.A., Gontcharenko V.E., Nefedov S.E., Roznyatovsky V. A., Cheprakov A.V., Averin A.D., Magdesieva T.V., Beletskaya I.P. Di(pyridin-2-yl)amino-substituted 1,10-phenanthrolines and their Ru(II)–Pd(II) dinuclear complexes: synthesis, characterization and application in Cu-free Sonogashira reaction // *Dalton Transactions* – 2024. – Vol. 53, № 41. – pp. 17021–17035. EDN: RJSXKD. Импакт-фактор 3.3 (JIF). Объем 0,9375 п.л. *Личный вклад автора – синтез соединений, анализ данных, обсуждение и редактирование текста статьи*; **Ionova V.A.**, Ermakova E.V., Zazerin K. S., Abel A.S., Korshunov V.M., Taydakov I.V., Roznyatovsky V.A., Averin A.D., Beletskaya I.P. Molecular Hybrid Catalysts in Ni/Photoredox C–N Coupling: Comparison of “in Batch” and “in Flow” Irradiation Techniques // *ChemCatChem* – 2025. – Vol. 17, № 20. – P. e00964. EDN: CEXJKY. Импакт-фактор 3.9 (JIF). Объем 0,625 п.л. *Личный вклад автора – выполнение экспериментов, анализ данных, концептуализация и написание текста статьи*.



**Рисунок 6.** Синтез моноядерных комплексов **Ru(BL)**, **Ir(BL2)** и **(dFCF<sub>3</sub>)Ir(BL2)**.

Гетеробиядерные комплексы **Ru(BL)Pd** были получены по стандартной методике в результате реакции Ru-комплексов с  $Pd(MeCN)_2Cl_2$  в дихлорметане при комнатной температуре (рис. 7).

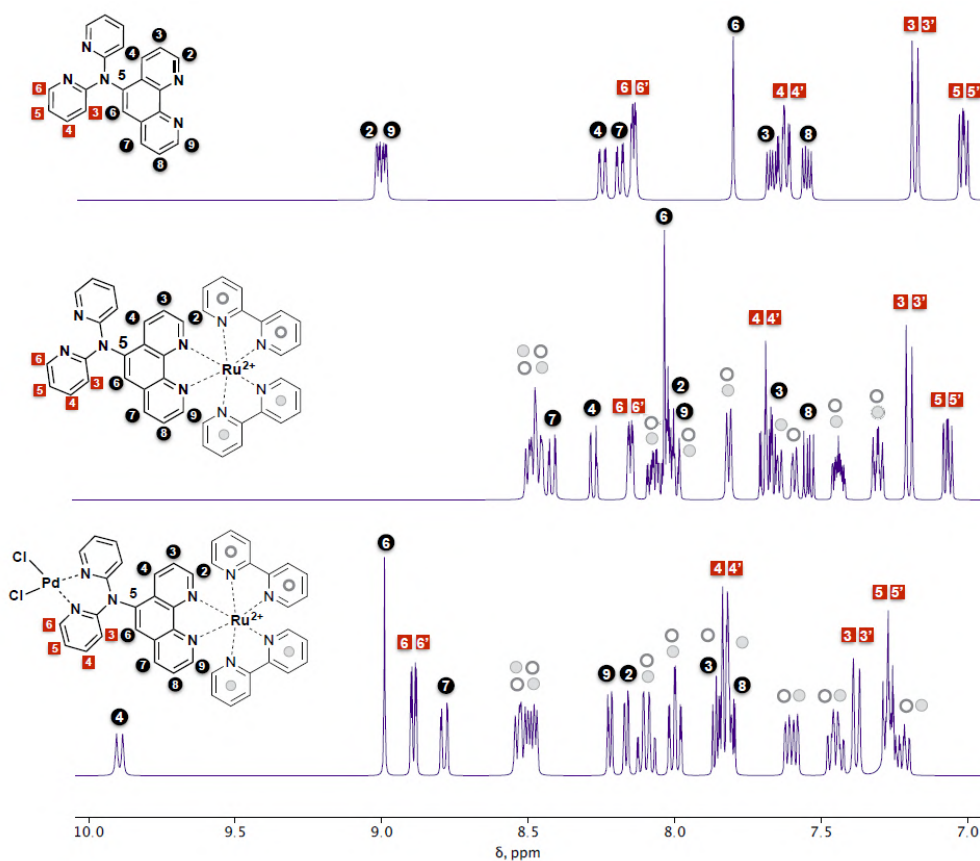


**Рисунок 7.** Синтез биядерных комплексов **Ru(BL)Pd** (a) и референсного комплекса **(NPY<sub>2</sub>)Pd** (б).

Целевые биядерные комплексы были выделены с высокими выходами (85–90%) в виде порошков высаживанием из реакционной смеси при медленном добавлении гексана. Для сравнения электрохимических и каталитических свойств по аналогичной методике был также синтезирован модельный комплекс  $(NPy_2)Pd$ .

Все полученные комплексы были охарактеризованы с использованием спектроскопии ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$ , ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии, что позволило надежно подтвердить их состав и структуру. Строение полученных  $Ru(II)$ ,  $Ir(III)$  и  $Ru(II)-Pd(II)$  комплексов было подробно исследовано методом спектроскопии ЯМР в растворе в ацетонитриле- $d_3$ . Комплекс  $Ir(BL2)$  исследовали в растворе хлороформа- $d$ , так как для него в данном растворителе в спектрах были получены более узкие сигналы. Химические сдвиги сигналов и КССВ, наблюдаемых в спектрах  $^1H$  и  $^{13}C$ , и их отнесения приведены в таблицах (Приложение 1). Сигналы в протонном спектре свободных лигандов отнесены на основании значений констант спин-спинового взаимодействия, интегральных интенсивностей и аддитивных схем, а в случае комплексов для этого проведены двумерные ЯМР эксперименты. Отнесение сигналов в ЯМР  $^1H$  комплексов к тому или иному гетероциклическому кольцу (1,10-фенантролин, пиридин, 2-фенилпиридин или 2-аминопиридин) сделано с использованием методов TOCSY и COSY, точные значения химических сдвигов в спектрах  $^1H$  определены с использованием методики PSYCHE. В спектре ЯМР  $^{13}C$  отнесение третичных атомов углерода сделано на основании методики HSQCAD, а сигналы четвертичных атомов углерода идентифицированы с использованием HMBCAD. В случае комплекса  $(dFCF_3)Ir(BL2)$  дополнительно были использованы методики NOESY, а также COSY, gHSQC и gHSQCAD на ядрах  $^{19}F$ . Непростой задачей в случае несимметричных комплексов является определение соответствия сигналов  $^1H$  и  $^{13}C$  пиридиновых колец тому или иному бипиридиновому лиганду. В случае комплексов  $Ru(BL1)$ ,  $Ru(BL1)Pd$  и  $Ru(BL2)Pd$  химические сдвиги сигналов протонов в положениях 3 и 3' бипиридиновых лигандов значительно различаются благодаря близости заместителя к  $Ru$ -центру, что позволяет сделать полное отнесение сигналов с использованием метода HMBCAD. В случае комплекса  $Ru(BL1)$  также показана возможность отнесения сигналов колец пиридина к бипиридиновому лиганду с использованием техники ROESY путем выявления кросс-пика между сигналами протонов в положениях 3 и 3' (2.2 Å). В случае остальных четырех комплексов можно лишь исключить некоторые комбинации на основании химических сдвигов протонов в  $\alpha$ -положении бипиридинов, положение которых определяется полями кольцевых токов 1,10-фенантролина или 2,2-бипиридина [176-178].

Спектры  $^1H$  для лиганда  $BL3$  и комплексов  $Ru(BL3)$  and  $Ru(BL3)Pd$  в ацетонитриле- $d_3$  приведены на рисунке 8.



**Рисунок 8.**  $^1\text{H}$  ЯМР спектры **BL3**, **Ru(BL3)** и **Ru(BL3)Pd** (сверху вниз) в ацетонитриле- $d_3$  при комнатной температуре.

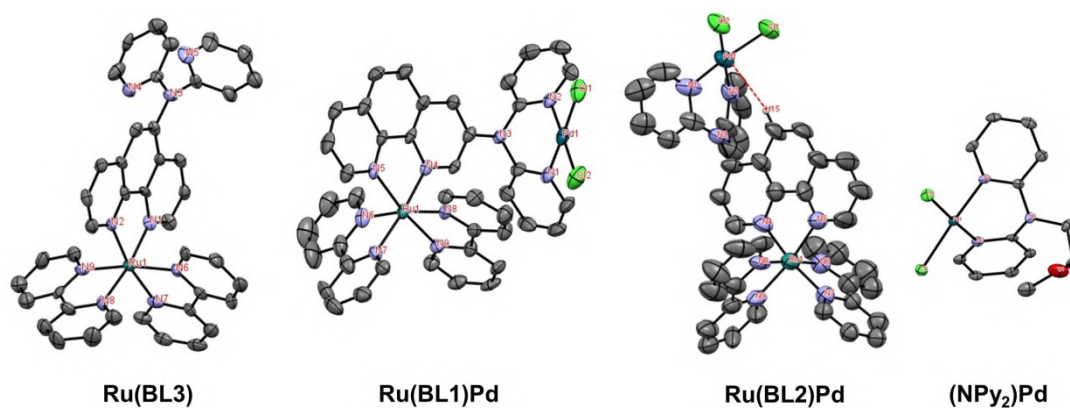
В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  комплекса **Ru(BL3)** сигналы протонов в положениях 1,10-фенантролина смещены в сильное поле по сравнению с сигналами свободного лиганда (с 9.09 до 8.06 м.д.), что обусловлено действием на них поля кольцевых токов колец бипиридина, что характерно для ЯМР-спектров полипиридиновых комплексов рутения. Сигналы протонов бис(пиридин-2-ил)амин при этом имеют практически те же химические сдвиги, что подтверждает координацию рутения по 1,10-фенантролиновому сайту. Более того число сигналов, наблюдаемых в спектрах  $^1\text{H}$  PSYCHE и  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  указывает на неэквивалентность 2,2'-бипиридиновых лигандов, что соответствует симметрии комплекса предложенного строения. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  комплекса **Ru(BL3)Pd** сигналы бис(пиридин-2-ил)амин смещены в слабое поле по сравнению с комплексом **Ru(BL3)**, что обусловлено координацией палладия по данному фрагменту. В большей степени данный эффект наблюдается для протонов в положении 6 2-аминопиридина (смещение с 8.19 до 8.90 м.д.), что вызвано их близостью к атому палладия. Аналогичные закономерности наблюдаются в спектрах комплексов **Ru(BL1)**, **Ru(BL1)Pd**, **Ru(BL2)**, **Ru(BL2)Pd**, **Ir(BL2)** и **(dFCF<sub>3</sub>)Ir(BL2)** (Приложение 1), что подтверждает гипотезу о координации металлов в указанных дитопных лигандах.

Также в спектре **Ru(BL3)Pd** можно увидеть значительное смещение сигналов протонов в положениях 4 и 6 фенантролинового лиганда по сравнению с **Ru(BL3)** в слабое поле, причем в случае протона в *перу*-положении к бис(пиридин-2-ил)амину (положение 4) величина смещения достигает 1.59 м.д. (с 8.32 до 9.91 м.д.). Такая величина сдвига, по видимому, является следствием не просто близости палладия к данному протону, а наличия между ними анагостических взаимодействий [179]. В спектре **Ru(BL2)Pd** можно видеть такое же смещение для синглета, соответствующего протону в *перу*-положении (Приложение 1), что указывает на анагостические взаимодействия между этим атомом водорода и палладием. В случае комплекса **Ru(BL1)Pd** сигналы протонов в *орто*-положениях к дра (2 и 4) также смещены в слабое поле по сравнению с Ru-комплексом, но не более чем 0.4 м.д., что вызвано только близким расположением Pd(II) к этим протонам. Таким образом, геометрия полученных комплексов допускает наличие взаимодействий Pd–H только с участием протонов в *перу*-положении.

На основании ЯМР-экспериментов можно заключить, что лиганды типа **BL** образуют комплекс с Ru(II) путем связывания через фенантролиновый сайт, а связывание палладия происходит через дра-фрагмент. Кроме того, в комплексах **Ru(BL3)Pd** и **Ru(BL2)Pd** присутствуют анагостические взаимодействия между атомом палладия и протонами фенантролинового лиганда в *перу*-положениях к дра (4 и 5 соответственно).

Для комплексов **Ru(BL3)** и **(NPy<sub>2</sub>)Pd**, а также биядерных комплексов **Ru(BL1)Pd** и **Ru(BL2)Pd** путем медленной диффузии толуола в раствор комплекса в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> или в смеси CHCl<sub>3</sub>/MeOH удалось вырастить кристаллы хорошего качества для проведения РСА. Полученные результаты приведены в Таблице 3 и в приложении 2, диаграммы ORTEP представлены на Рисунке 9. Ru-содержащие комплексы кристаллизуются в триклинной системе с пространственной группой P $\bar{1}$  в то время как **(NPy<sub>2</sub>)Pd** образует структуру, соответствующую ромбической кристаллической системе с симметрией Pбса. Атом рутения в комплексах **Ru(BL3)**, **Ru(BL1)Pd** и **Ru(BL2)Pd** координирован с 1,10-фенантролиновой частью дитопного лиганда.

Во всех случаях атом рутения имеет немного искаженное октаэдрическое окружение, образованное шестью атомами азота 1,10-фенантролина и двумя 2,2'-бипиридинами (Ru–N 2.06–2.09 Å, N–Ru–N 78.6–80.4°), аналогичными ранее описанным полипиридиновым комплексам рутения [180-181]. Несмотря на значительный объем заместителя, его положение в фенантролиновом ядре не оказывает существенного влияния на эти параметры.



**Рисунок 9.** Структуры комплексов **Ru(BL3)**, **Ru(BL1)Pd**, **Ru(BL2)Pd** и **(NPy<sub>2</sub>)Pd**, установленные методом РСА. Противоионы, атомы водорода, молекулы растворителей и разупорядоченные фрагменты скрыты для ясности. Эллипсоиды соответствуют 50% вероятности. Анагостические взаимодействия Pd–H в комплексе **Ru(BL2)Pd** показаны красным пунктиром.

**Таблица 3.** Кристаллографические данные, длины связей (Å) и углы (deg) для **Ru(BL3)**, **Ru(BL1)Pd**, **Ru(BL2)Pd** и **(NPy<sub>2</sub>)Pd**.

Параметр	<b>Ru(BL3)</b>	<b>Ru(BL1)Pd</b>	<b>Ru(BL2)Pd</b>	<b>(NPy<sub>2</sub>)Pd</b>
Крист. система	Триклинная	Триклинная	Триклинная	Орторомбическая
Пространственная группа	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	Pbca
a/Å	10.1007(8)	12.804(1)	12.689(8)	12.032(1)
b/Å	13.393(1)	12.979(1)	14.266(9)	15.188(1)
c/Å	17.789(2)	17.639(1)	14.621(9)	16.297(1)
$\alpha$ /°	70.753(5)	86.755(3)	84.68(1)	90
$\beta$ /°	76.873(4)	71.875(2)	88.88(1)	90
$\gamma$ /°	69.270(4)	76.129(3)	83.02(1)	90
Ru–N <sup>L</sup> / Å	2.06–2.09(1)	2.043(5)–2.071(5)	2.038(8)–2.083(8)	–
N <sup>Phen</sup> –Ru–N <sup>Phen</sup> / °	79.1(4)	79.7(2)	80.4(3)	–
N <sup>bp<sub>py</sub></sup> –Ru–N <sup>bp<sub>py</sub></sup> / °	78.6(4), 78.0(4)	79.4(2), 79.1(2)	77.7(4), 79.1(3)	–
Pd–N <sup>Py</sup> / Å	–	2.019(7), 2.028(6)	1.919(8), 2.161(9)	2.015(3), 2.020(3)
Pd–Cl/ Å	–	2.279(2), 2.270(3)	2.264(4), 2.283(5)	2.284(1), 2.298(1)
N <sup>Py</sup> –Pd–N <sup>Py</sup> / °	–	87.4(2)	87.0(3)	86.4(1)
Cl–Pd–Cl / °	–	91.1	90.1	90.9

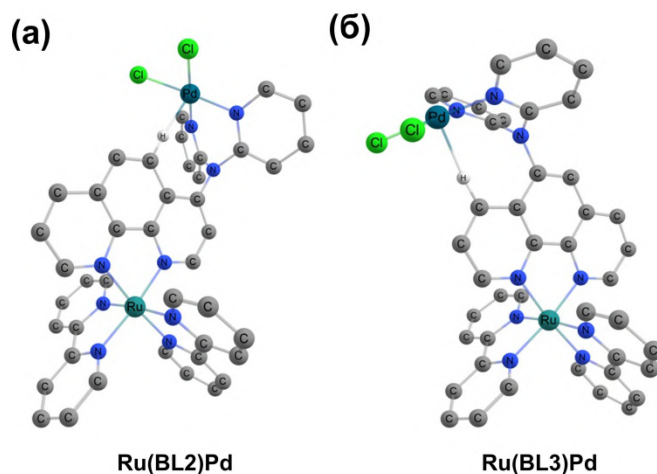
Атом палладия в комплексах **Ru(BL1)Pd**, **Ru(BL2)Pd** и **(NPy<sub>2</sub>)Pd** координирован с бис(пиридин-2-ил)аминовым фрагментом одинаковым образом посредством двух гетероциклических атомов азота. Два атома хлора в *цис*-положении образуют квадратное координационное окружение N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Лиганд и атом палладия образуют шестичленный хелатный цикл в форме «лодочки». Два пиридиновых кольца в комплексах **NPy<sub>2</sub>Pd**,

**Ru(BL1)Pd** и **Ru(BL2)Pd** образуют двугранные углы  $50.12(15)^\circ$ ,  $60.8(3)^\circ$  и  $44.3(4)^\circ$ , соответственно. Расстояния Pd–N и Pd–Cl, а также углы N–Pd–N и Cl–Pd–Cl находятся в типичном диапазоне для комплексов (dpa)PdCl<sub>2</sub> [182-184]. В случае **(NPy<sub>2</sub>)Pd** атом кислорода не координирован с атомом палладия ни межмолекулярным, ни внутримолекулярным образом. В комплексе **Ru(BL3)** пиридиновые кольца дpa-заместителя имеют пропеллерообразную ориентацию для минимизации стерических затруднений, конформация соответствует сопряжению не поделенной электронной пары центрального атома азота с π-системой одного из пиридиновых колец. В комплексах **Ru(BL1)Pd** и **Ru(BL2)Pd** наблюдается совершенно разная ориентация dpa-фрагмента. Так, в комплексе **Ru(BL1)Pd** фрагмент (dpa)PdCl<sub>2</sub> ориентирован в боковом направлении, чтобы минимизировать пространственные затруднения для протонов в *орто*-положениях 2 и 4 фенантролинового кольца. В результате атом палладия находится на максимальном расстоянии от плоскости 1,10-фенантролина (двугранный угол  $92^\circ$ ), а неподеленная электронная пара центрального атома азота сопряжена с π-системой 1,10-фенантролина.

В случае комплекса **Ru(BL2)Pd** атом палладия разупорядочен по двум позициям, причем обе они практически находятся в плоскости фенантролинового кольца. Такая ориентация может быть объяснена наличием сильных анагостических взаимодействий между атомом палладия и атомом водорода в положении 5 ядра 1,10-фенантролина. Расстояние Pd...H (рис. 9, красная пунктирная линия) и угол C–H...Pd составляют  $2.992(2)$  Å и  $164.8(6)^\circ$  соответственно, что согласуются с геометрическими параметрами для такого типа взаимодействия [179]. Необходимо отметить, что к этому предположению все же следует относиться осторожно из-за общего низкого качества данных рентгеновской дифракции для данного комплекса, связанных с наличием разупорядоченности, что приводило не только к двум кристаллографическим положениям атома палладия, но и к высокой неопределенности в отношении расстояния Pd...H, полученного при обработке данных. Тем не менее, утверждение о наличии анагостических взаимодействий согласуется со слабопольным сдвигом сигнала этого протона в слабое поле относительно **Ru(BL2)**, наблюдаемым в спектре <sup>1</sup>H ЯМР (с 7.94 до 9.43 м.д., приложение 1, рисунок п2). На основании спектров ЯМР и рентгеноструктурного анализа можно утверждать наличие анагостических взаимодействий между палладием и атомом водорода в комплексах **Ru(BL3)Pd** и **Ru(BL2)Pd**, которые присутствуют как в растворе, так и в твердом состоянии.

Для более надежного подтверждения гипотезы о наличии анагостических взаимодействий проведены квантово-химические расчеты. Расчеты были выполнены методом DFT для трех комплексов Ru и трех биметаллических комплексов Ru–Pd. Полная оптимизация геометрии была выполнена с использованием пакета Firefly quantum chemistry,

который частично основан на исходном коде GAMESS (США) с функционалом B3LYP и набором базисов JorgDZ для всех элементов, включая Ru и Pd. Оптимизированные геометрии хорошо согласуются с данными PCA (приложение 3). Ранее мы и другие исследователи обнаружили, что этот уровень вычислений особенно хорошо подходит для оптимизации геометрии молекул, содержащих более тяжелые элементы основной группы и переходные металлы 1-го и 2-го рядов, являясь оптимальным выбором как с точки зрения точности, так и с точки зрения времени вычисления, даже несмотря на то, что он позволяет избежать аппроксимации оболочек ядра с помощью псевдопотенциалов. Более того, этот набор дает достоверное описание некоторых тонких особенностей исследуемых структур, хорошо согласующееся с рентгеновскими данными. Оптимизированные геометрии комплексов **Ru(BL2)Pd** и **Ru(BL3)Pd** приведены на рисунке 10.



**Рисунок 10.** Оптимизированные геометрии комплексов (а) **Ru(BL2)Pd** и (б) **Ru(BL3)Pd** (B3LYP/JorgDZ для всех атомов) с указанием анагостических взаимодействий Pd–H. Другие атомы водорода скрыты для ясности.

Анагостическое взаимодействие Pd–H в комплексе **Ru(BL2)Pd** было подтверждено только в том случае, если для всех атомов был использован базовый набор JorgDZ. Это было выявлено с помощью сканирования вращения фрагмента, содержащего Pd, вокруг связи с фенантролиновым лигандом. Полученный результат согласуется с данными PCA и ЯМР. Аналогичное анагостическое взаимодействие было обнаружено при расчетах **Ru(BL3)Pd** (рис. 10б), в котором мы наблюдали только признаки этого взаимодействия в ЯМР, так как для него нам не удалось получить данные PCA приемлемого качества.

Таким образом, в результате исследования строения и структуры комплексов, для всех соединений было подтверждено, что атомы Ru(II) и Ir(III) координированы с участием 1,10-фенантролинового блока, а второй металл (палладий) связан дипиридиламиновым фрагментом. Положение фрагмента (dpa)PdCl<sub>2</sub> в фенантролиновом кольце существенно влияет на конформационную структуру биядерных комплексов. Атомы азота в жестком 1,10-

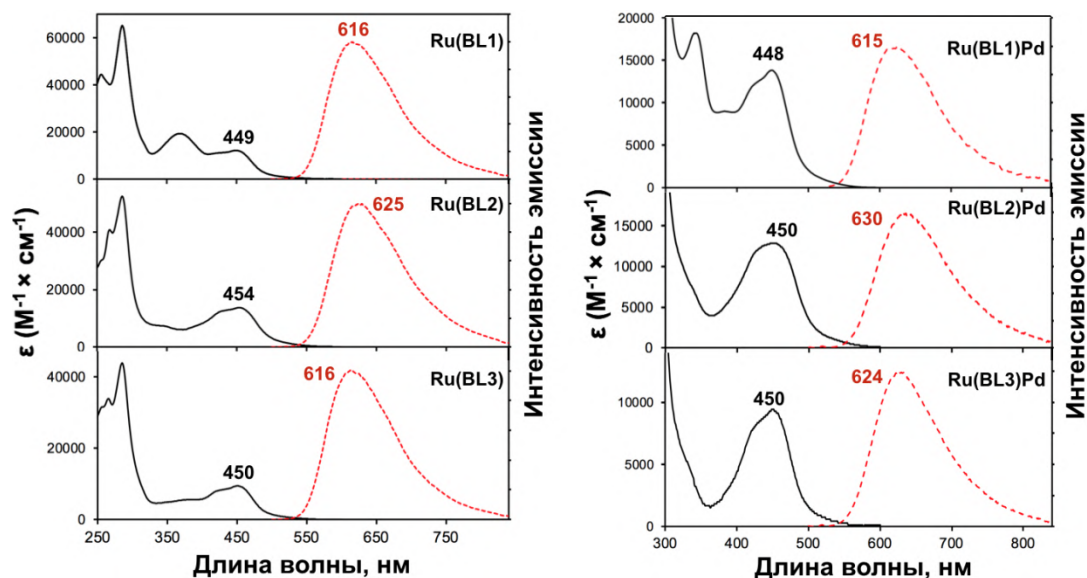
фенантролине предорганизованы для комплексообразования в отличие от гибкого 2,2'-дипиридиламина (дра), что позволяет проводить комплексообразование селективно и избежать образования гомобиядерных комплексов.

### 3.3. Физико-химические свойства комплексов Ru(II), Ir(III) и Ru(II)–Pd(II) <sup>3</sup>

Поглощение и эмиссию комплексов **Ru(BL)**, **Ru(BL)Pd**, **Ir(BL2)** и **(dFCF<sub>3</sub>)Ir(BL)** изучали в ацетонитриле. УФ-спектры и спектры эмиссии приведены на рисунках 11 и 12, а основные характеристики для полученных комплексов и референсных соединений приведены в Таблице 4. Характерные примеры спектров Ru(II)-комплексов приведены на Рисунке 11. В спектрах поглощения комплексов наблюдается широкая полоса в области 380–500 нм с максимумом *ca.* 450 нм, соответствующая Ru-центрированным MLCT-переходам и межлигандным LLCT-переходам, а также две интенсивных полосы в области 260–290 нм, которые можно отнести к лиганд-центрированному  $\pi$ – $\pi^*$  переходам (LC). В случае комплексов **Ru(BL1)** и **Ru(BL1)Pd** также наблюдается полоса в области 340–370 нм (рис. 11). Она является характерной для Ru-комплексов 3-аминозамещенных 1,10-фенантролинов [185], и, по-видимому, соответствует межлигандным bpy/phen LLCT-переходам [186]. Отметим, что координация палладия к дра-фрагменту в комплексе **Ru(BL1)** приводит к гипсохромному сдвигу данной полосы (с 369 до 343 нм).

Введение дра-заместителя в фенантролиновый лиганд в Ru-комплексе и наличие координированного к нему палладия практически не оказывает влияния на положение и интенсивность полос поглощения, соответствующих MLCT (рис. 11). Измеренные коэффициенты экстинкции незначительно отличаются от модельных соединений **Ru(bpy)<sub>3</sub>** и **Ru(Phen)** (Таблица 4).

<sup>3</sup> При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации автора, в которых, согласно «Положению о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», отражены основные результаты, положения и выводы исследования: **Ionova V.A.**, Dmitrieva A.V., Abel A.S., Sergeev A.D., Evko G.S., Yakushev A.A., Gontcharenko V.E., Nefedov S.E., Roznyatovsky V. A., Cheprakov A.V., Averin A.D., Magdesieva T.V., Beletskaya I.P. Di(pyridin-2-yl)amino-substituted 1,10-phenanthrolines and their Ru(II)–Pd(II) dinuclear complexes: synthesis, characterization and application in Cu-free Sonogashira reaction // *Dalton Transactions* – **2024**. – Vol. 53, № 41. – pp. 17021–17035. EDN: RJSXKD. Импакт-фактор 3.3 (JIF). Объем 0,9375 п.л. *Личный вклад автора – синтез соединений, анализ данных, обсуждение и редактирование текста статьи*; **Ionova V.A.**, Ermakova E.V., Zazerin K. S., Abel A.S., Korshunov V.M., Taydakov I.V., Roznyatovsky V.A., Averin A.D., Beletskaya I.P. Molecular Hybrid Catalysts in Ni/Photoredox C–N Coupling: Comparison of “in Batch” and “in Flow” Irradiation Techniques // *ChemCatChem* – **2025**. – Vol. 17, № 20. – P. e00964. EDN: CEXJKY. Импакт-фактор 3.9 (JIF). Объем 0,625 п.л. *Личный вклад автора – выполнение экспериментов, анализ данных, концептуализация и написание текста статьи*.



**Рисунок 11.** Наложенные нормированные спектры поглощения (чёрный) и эмиссии (красный пунктир,  $\lambda_{\text{ex}} = 450$  нм) моно- и биядерных комплексов Ru(II) и Ru(II)-Pd(II).

Таким образом, полученные комплексы способны поглощать видимый свет также эффективно, как и стандартные фотокатализаторы. Более того, способность **Ru(BL)Pd** биядерных комплексов поглощать видимый свет принципиально отличает их от комплекса **(NPy)<sub>2</sub>Pd**, единственная полоса поглощения которого лежит в УФ-области (301 нм) (рис. 11).

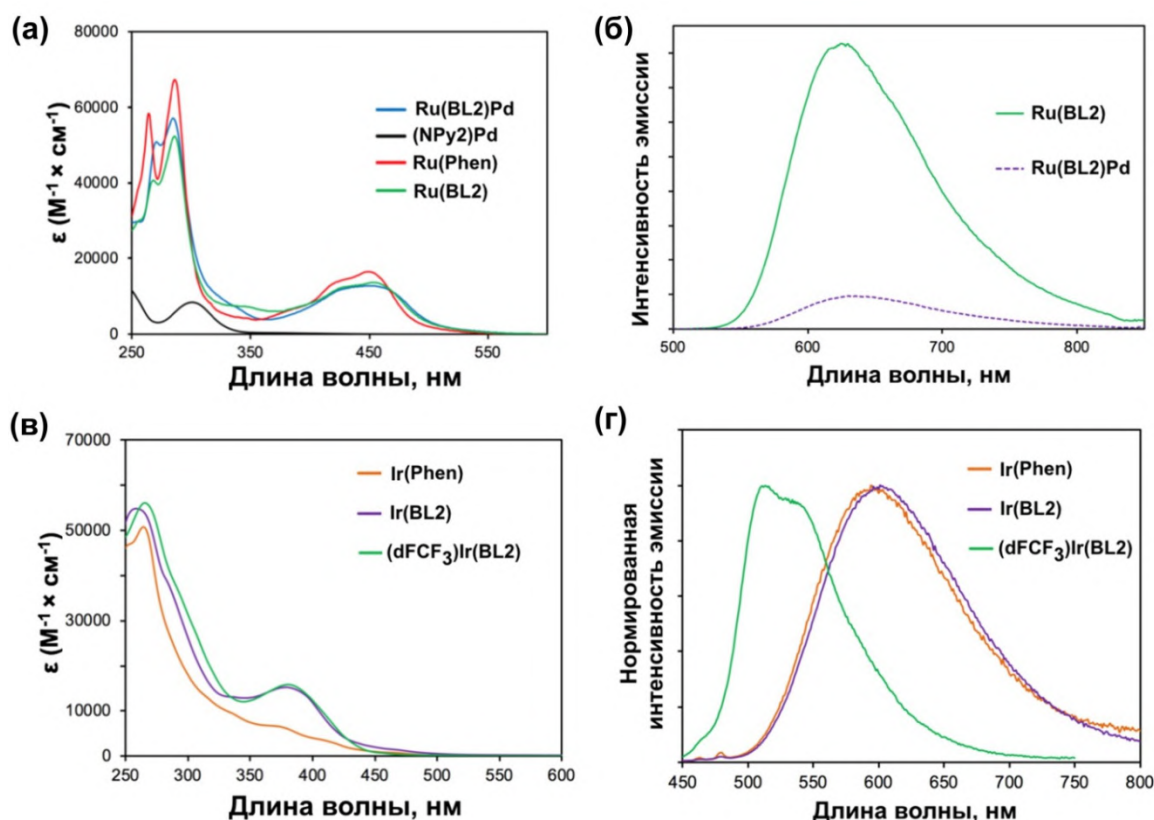
Также для комплексов **Ru(BL)** и **Ru(BL)Pd** были зарегистрированы спектры фотолюминесценции в ацетонитриле, насыщенном аргоном (Таблица 4). Квантовые выходы эмиссии комплексов **Ru(BL)** несколько превышают квантовый выход для комплекса **Ru(Phen)**, не содержащего дра-заместитель. Наибольший квантовый выход был зарегистрирован для **Ru(BL2)** (0.15). Максимумы эмиссии несколько смещены в длинноволновую область, наибольший сдвиг наблюдается при введении дра в положения 4 (20 нм) и 4 и 7 (25 нм). Это существенно отличается от полученных нами ранее данных влияния введения алкиламино-заместителей в комплексы  $[(L)Ru(bpy)_2]^{2+}$ , которое приводило к снижению квантового выхода люминесценции, особенно для Ru-комплексов 4-амино-1,10-фенантролина [185]. Можно предположить, что наличие двух акцепторных пиридиновых заместителей у аминогруппы приводит к делокализации неподеленной пары азота и нивелирует ее электронодонорный эффект на  $\pi$ -систему 1,10-фенантролина в Ru-комплексе. Кроме того, стерическое отталкивание приводит к ориентации аминогруппы таким образом, что она не участвует в сопряжении с 1,10-фенантролином. Отсутствие NH-связи в молекуле также снижает степень колебательной релаксации по сравнению с ранее описанными комплексами.

Таблица 4. Фотофизические свойства комплексов Ru(II), Ir(III) и Ru(II)–Pd(II) <sup>1</sup>.

Комплекс	$\lambda_{\text{abs}}$ , нм ( $\epsilon [\times 10^{-3} \times \text{M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}]$ )	$\lambda_{\text{эм}}$ , нм <sup>2</sup>	$\Phi_{\text{эм}}$ <sup>3</sup>	$\tau$ , мкс
Ru(bpy)	451 (14.0), 286 (85.0)	609	0.095	0.742
Ru(Phen)	450 (12), 283 (49), 272 (42)	605	0.096(6)	0.798
Ru(BL1)	449 (12), 369 (19), 286 (63), 256 (41)	616	0.10(3)	– <sup>5</sup>
Ru(BL2)	454 (13.8), 286 (52), 268 (40)	625	0.15(3)	1.1
Ru(BL3)	450 (9.1), 285 (42), 265 (32)	616	0.11(2)	– <sup>5</sup>
Ru(BL4)	452 (17.8), 349 (12), 287 (65), 256 (37)	630	0.11(3)	– <sup>5</sup>
Ru(BL1)Pd	448 (13.4), 382 (9.2), 343 (17.6), 285 (62)	615	0.020(6)	– <sup>5</sup>
Ru(BL2)Pd	450 (13.5), 285 (59), 270 (52)	630	0.018(4)	– <sup>5</sup>
Ru(BL3)Pd	450 (10.4), 286 (44), 265 (36)	624	0.026(7)	– <sup>5</sup>
Ir(Phen)	413 (3), 370 (6), 264 (51), 252 (47)	594	0.33(5)	0.707 <sup>4</sup>
Ir(dFCF <sub>3</sub> ) <sup>4</sup>	380 (6), 310 (34), 260 (55)	470	0.68	2.3
Ir(BL2)	379(15), 260 (54)	601	0.31(5)	0.754
(dFCF <sub>3</sub> )Ir(BL2)	380 (16), 266 (56)	513	0.40(5)	34.6

<sup>1</sup> Измерения проводили в растворе ацетонитрила при 298 К; <sup>2</sup>  $\lambda_{\text{ex}} = 450$  нм (для комплексов Ru(II),  $\lambda_{\text{ex}} = 420$  нм (для комплексов Ir(III))); <sup>3</sup> Измерено в насыщенном аргоне ацетонитриле относительно Ru(bpy); <sup>5</sup> измерения не проводились для данных комплексов.

Координация палладия по дра-блоку приводит к снижению квантового выхода эмиссии комплексов до 1.8–2.6%, что принято объяснять более интенсивным процессом внутримолекулярного переноса электрона [187], наибольший эффект наблюдается в случае комплекса **Ru(BL2)Pd**, в котором дра-фрагмент находится в сопряжении с гетероциклическим атомом азота 1,10-фенантролина. При этом происходит кратное уменьшение интенсивности эмиссии (рис. 11), а максимум в спектре люминесценции смещается с 625 до 630 нм. Максимум эмиссии в случае комплекса **Ru(BL1)Pd** практически не смещается по сравнению с **Ru(BL1)**, а наибольшее различие наблюдается для комплексов **Ru(BL3)** и **Ru(BL3)Pd** (616 и 624 нм, соответственно). Считается, что смещение максимума эмиссии в красную область в таких системах вызвано снижением энергетического уровня  $\pi^*$  фенантролинового лиганда [188].



**Рисунок 12.** Сравнение спектров поглощения и эмиссии для избранных комплексов Ru(II) и Ir(III) в аргонированном ацетонитриле. (а) Спектры поглощения комплексов **Ru(Phen)**, **Ru(BL2)**, **Ru(BL2)Pd** и **(NPY)<sub>2</sub>Pd**; (б) Спектры люминесценции комплексов **Ru(BL2)** и **Ru(BL2)Pd** ( $\lambda_{\text{ex}} = 450$  нм,  $C = 10^{-6}$ М); (в) Спектры поглощения и (г) нормированные спектры эмиссии комплексов **Ir(Phen)**, **Ir(BL2)** и **(dFCF<sub>3</sub>)Ir(BL2)** ацетонитриле ( $\lambda_{\text{ex}} = 420$  нм).

Таким образом, полученные комплексы **Ru(BL)** и биядерные комплексы **Ru(BL)Pd** способны поглощать видимый свет не менее эффективно, чем стандартные Ru-комплексы и могут рассматриваться в качестве фотокатализаторов.

В отличие от рутениевых комплексов, комплексы иридия(III) поглощают синий свет менее эффективно (Рис. 12в). Введение дра-заместителя в положение 4 1,10-фенантролина в составе Ir(III) комплексов приводит изменению коэффициентов экстинкции по сравнению комплексом **Ir(Phen)** и появлению максимума 380 нм, причем комплексы **Ir(BL)** и **(dFCF<sub>3</sub>)Ir(BL)** оказываются близкими по их абсорбционным свойствам.

Наличие дра в системе 1,10-фенантролина комплекса **Ir(BL2)** не влияет значительно на положение максимума эмиссии в сравнении с **Ir(Phen)** (Рис. 12г). Спектр эмиссии **(dFCF<sub>3</sub>)Ir(BL)** отличается от рассмотренных иридиевых комплексов, но он близок к другому референсному комплексу **Ir(dFCF<sub>3</sub>)**. Отметим, что комплекс **(dFCF<sub>3</sub>)Ir(BL)** обладает наибольшим квантовым выходом люминесценции среди исследуемых иридиевых комплексов (Табл. 4).

Для избранной серии комплексов были определены времена жизни возбужденного состояния ( $\tau$ ) (Табл. 4). Важно отметить, что в случае всех комплексов замена одного периферийного лиганда на дитопный лиганд (**BL2**) приводит к увеличению этой характеристики, но в разной степени. Так, у комплекса **Ru(BL2)** наблюдается незначительное увеличение времени жизни возбужденного состояния по сравнению с референсными комплексами **Ru(Phen)** и **Ru(bpy)** (Табл. 4). Комплекс **Ir(BL2)** также имеет только на 50 мкс большее  $\tau$ , чем комплекс **Ir(Phen)**. Неожиданно большим временем жизни возбужденного состояния обладает комплекс **(dFCF<sub>3</sub>)Ir(BL2)** (34.6 мкс), который в 15 раз превосходит известный литературный комплекс с фторными заместителями **Ir(dFCF<sub>3</sub>)** (2.3 мкс) (Табл. 4).

Окислительно-восстановительные свойства полученных комплексов исследованы с помощью циклической вольтамперометрии. Ключевые характеристики комплексов (потенциалы в основном и возбужденном состояниях) приведены в таблице 5, вольтамперограммы приведены в приложении 4.

**Таблица 5.** RedOx-потенциалы основных и возбуждённых состояний избранных комплексных соединений.

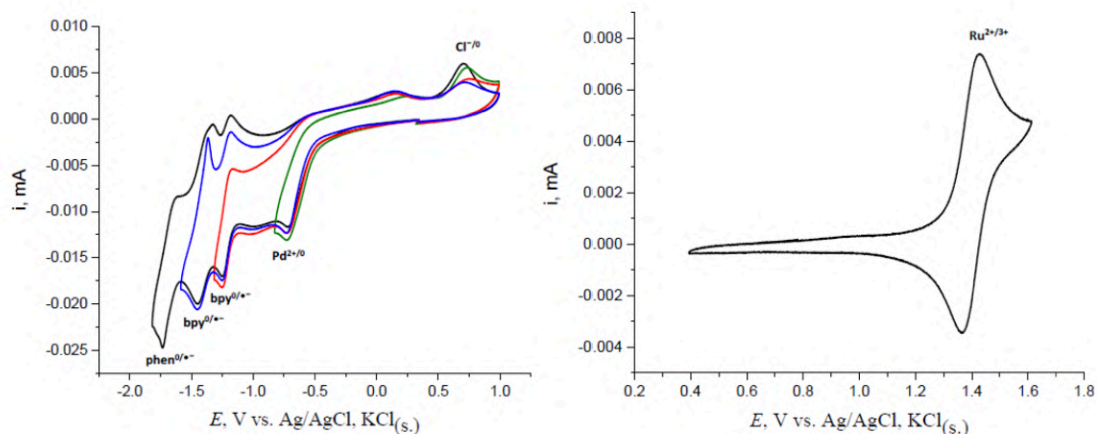
Комплекс	Окис- ление	Восстановление				Потенциалы возбуждённого состояния <sup>3</sup>		
	$E_{1a}$ , В	$E_c$ (Pd <sup>2+/0</sup> ), В	$E_{1c}$ (L <sub>1</sub> <sup>0/+</sup> ), В	$E_{2c}$ (L <sub>2</sub> <sup>0/+</sup> ), В	$E_{3c}$ (L <sub>3</sub> <sup>0/+</sup> ), В	$E_{00}$ <sup>4</sup> , эВ	$E_{1/2}$ (PC <sup>+/+*</sup> PC) <sup>5</sup> , В	$E_{1/2}$ (*PC/PC <sup>-</sup> ) <sup>5</sup> , В
<b>Ru(Phen)</b>	1.37 <sup>1</sup>	–	-1.25 <sup>1</sup>	-1.43 <sup>1</sup>	-1.70 <sup>1</sup>	2.05	-0.68	0.80
	1.33 <sup>3</sup>	–	-1.30 <sup>3</sup>	-1.49 <sup>3</sup>	-1.76 <sup>3</sup>		-0.72	0.75
<b>Ru(bpy)</b>	1.36 <sup>1</sup>	–	-1.25 <sup>1</sup>	-1.44 <sup>1</sup>	-1.68 <sup>1</sup>	2.04	-0.68	0.79
<b>Ru(BL2)</b>	1.28 <sup>3</sup>	–	-1.31 <sup>3</sup>	-1.50 <sup>3</sup>	-1.75 <sup>3</sup>	1.99	-0.71	0.68
<b>Ir(Phen)</b>	1.31 <sup>3</sup>	–	-1.32 <sup>3</sup>	–	–	2.09	-0.78	0.77
<b>Ir(dFCF<sub>3</sub>)</b>	1.81 <sup>3</sup>	–	-1.31 <sup>3</sup>	–	–	2.64	-0.83	1.33
<b>Ir(BL2)</b>	1.33 <sup>3</sup>	–	-1.31 <sup>3</sup>	–	–	2.07	-0.74	0.76
<b>(dFCF<sub>3</sub>)Ir(BL2)</b>	1.94 <sup>3,6</sup>	–	-1.21 <sup>3</sup>	–	–	2.42	-0.48	1.21
<b>(NPy)2Pd</b>	–	-0.88 <sup>2</sup>	–	–	–	–	–	–
<b>Ru(BL1)Pd</b>	1.39 <sup>1</sup>	-0.57 <sup>2</sup>	-1.25 <sup>1</sup>	-1.43 <sup>1</sup>	-1.74 <sup>2</sup>	2.02	-0.63	0.77
<b>Ru(BL2)Pd</b>	1.38 <sup>1</sup>	-0.57 <sup>2</sup>	-1.24 <sup>1</sup>	-1.38 <sup>1</sup>	-1.72 <sup>2</sup>	1.97	-0.59	0.73
<b>Ru(BL3)Pd</b>	1.40 <sup>1</sup>	-0.72 <sup>2</sup>	-1.22 <sup>1</sup>	-1.39 <sup>1</sup>	-1.73 <sup>2</sup>	1.99	-0.59	0.77

<sup>1</sup> Потенциал полуволны (В, относительно Ag<sup>+</sup>/Ag, KCl<sub>нас.</sub>) исследованных комплексов в MeCN содержащем 0.05 М ТВАВF<sub>4</sub> (Pt электрод, 100мВ/с). <sup>2</sup> Потенциал пика, В. <sup>3</sup> Потенциал полуволны (В, относительно Ag<sup>+</sup>/Ag, KCl<sub>нас.</sub>) исследованных комплексов в MeCN содержащем 0.1 М ТВАРF<sub>6</sub> (стеклоуглеродный электрод Ø 3мм; 100мВ/с). <sup>4</sup> Величина рассчитана из значения максимума эмиссии. <sup>5</sup> Значения рассчитаны добавлением или вычитанием  $E_{00}$  к  $E_{1c}$  или  $E_{1a}$ , соответственно. <sup>6</sup> не обратимый.

На примере комплекса **Ru(BL2)** показано, что ведение дипиридиламинового заместителя в фенантролиновый лиганд в составе Ru-комплекса несколько уменьшает окислительный потенциал Ru<sup>2+/3+</sup> по сравнению с референсными Ru-системами. Однако для комплекса **Ir(BL2)** наличие дра-заместителя не влияет на окислительный потенциал Ir<sup>3+/4+</sup> по

сравнению с **Ir(Phen)**. В результате их редокс-свойства оказываются очень близки (Табл. 5). Однако в случае комплекса (**dFCF<sub>3</sub>**)**Ir(BL2)** наблюдается увеличение редокс-потенциалов за счет введения акцепторных фторсодержащих заместителей в периферические лиганды, относительно иридиевых комплексов, что делает его более сильным окислителем.

Вольтамперометрические характеристики биядерных комплексов **Ru(BL)Pd** в катодной области характеризуются четырьмя последовательными окислительно-восстановительными превращениями (рис. 13, пб–п8).



**Рисунок 13.** Циклическая вольтамперограмма **Ru(BL3)Pd** (раствор в  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $C = 1.08 \times 10^{-3}$  М, 0.05 М  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ , vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ,  $\text{KCl}_{(\text{нас.})}$ ), Pt дисковой электрод ( $S = 0.077$   $\text{cm}^2$ ,  $100$   $\text{mV} \times \text{s}^{-1}$ ).

Первый катодный пик был необратимым, двухэлектронным и Pd-центрированным, как следует из сравнения со значением восстановительного потенциала, определенным для модельного комплекса (**NPY<sub>2</sub>**)**Pd** ( $E_p = -0.88$  В относительно  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ,  $\text{KCl}_{(\text{нас.})}$ ). При обратном сканировании можно наблюдать характерный пик, соответствующий окислению ионов хлора. Анодный сдвиг в первом катодном пике, наблюдаемый для биметаллических комплексов Ru–Pd по сравнению с референсным комплексом (**NPY<sub>2</sub>**)**Pd** объясняется электроноакцепторным эффектом рутениевого фрагмента. Примечательно, что значения потенциала пика  $\text{Pd}^{2+/0}$  для комплексов **Ru(BL1)Pd** и **Ru(BL2)Pd** были идентичными, в отличие от такового для комплекса **Ru(BL3)Pd**, для которого восстановление  $\text{Pd}^{2+/0}$  от других двух биядерных комплексов на 150 мВ. Можно предположить, что хотя сопряжение с рутениевым фрагментом лиганда *dra*, связанного в положении 3 в комплексе **Ru(BL1)Pd**, нарушено (в отличие от его аналога **Ru(BL2)Pd**, связанного в положении 4), близость фрагментов Pd и Ru нивелирует эффект сопряжения и выравнивает значения потенциалов.

Таким образом, положение фрагмента *dra* в ядре 1,10-фенатролина в комплексах **Ru(BL)Pd** не оказывает существенного влияния на потенциал  $\text{Ru}^{2+/3+}$ , но оказывает значительное влияние на потенциал восстановления  $\text{Pd}^{2+/0}$ . Можно заключить, что поскольку

большинство рассмотренных соединений характеризуются именно обратимыми редокс-переходами Ru- и Ir-фотоактивных блоков, от них можно ожидать активности и стабильности в редокс-зависимых фотокаталитических процессах, и особенно в циклах восстановительного тушения. Кроме того, на примере Pd показано, что связывание второго металла дипиридиламиновым хелатирующим блоком облегчает его восстановление, а потенциал восстановления может быть дополнительно настроен выбором положения дразаместителя в фенантролиновом ядре.

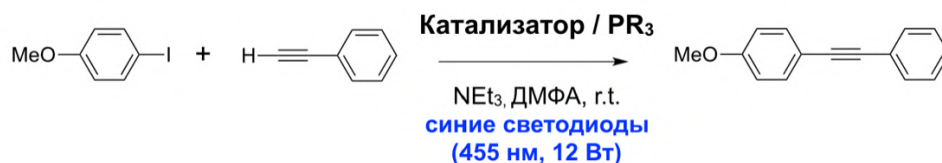
### 3.4. Исследование активности комплексов Ru(II)–Pd(II) в реакции Соногасиры<sup>4</sup>

Влияние положения комплексного заместителя (NPy)<sub>2</sub>Pd в 1,10-фенантролине на каталитическую активность биядерной системы **Ru(BL)Pd** исследовали на примере известной модельной реакции Соногасиры (без комплексов меди) под действием видимого света (табл. 6). Оптимизацию условий реакции начали с тестирования смешанной каталитической системы **Ru(bpy)/(NPy)<sub>2</sub>Pd** при высокой загрузке системы 8/4 мольн.%, при использовании *трис(трет-бутил)фосфина* в качестве лиганда для палладия. Триэтиламин использовали в качестве жертвенного восстановителя и основания. Данные условия были выбраны исходя из известной работы по фотоускоряемой реакции Соногасиры без комплексов меди под действием видимого света [65].

Однако в нашем случае был использован другой источник палладия ((NPy)<sub>2</sub>Pd вместо ацетонитрильного комплекса палладия), а также более мягкий источник облучения (синий свет, 455 нм, 12 Вт вместо белого света, 180 Вт). За 4 часа облучения в случае смешанной каталитической системы реакция оказалась неселективна и желаемый продукт реакции удалось получить лишь с выходом 36% (табл. 6, оп. 1). В качестве побочного продукта наблюдалось образование диарилдиацетилена. Были проведены контрольные эксперименты, которые показали, что реакция не происходит в темноте, а также в отсутствии фотокатализатора при облучении (табл. 6, оп. 2,3). Смешанную каталитическую систему **Ru(bpy)/(NPy)<sub>2</sub>Pd** вводили в реакцию в присутствии различных фосфиновых лигандов, а также варьировали загрузку каталитической системы (табл. 6, оп. 4–8).

<sup>4</sup> При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации автора, в которых, согласно «Положению о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», отражены основные результаты, положения и выводы исследования: **Ionova V.A.**, Dmitrieva A.V., Abel A.S., Sergeev A.D., Evko G.S., Yakushev A.A., Gontcharenko V.E., Nefedov S.E., Roznyatovsky V. A., Cheprakov A.V., Averin A.D., Magdesieva T.V., Beletskaya I.P. Di(pyridin-2-yl)amino-substituted 1,10-phenanthrolines and their Ru(II)–Pd(II) dinuclear complexes: synthesis, characterization and application in Cu-free Sonogashira reaction // *Dalton Transactions* – **2024**. – Vol. 53, № 41. – pp. 17021–17035. EDN: RJSXKD. Импакт-фактор 3.3 (JIF). Объем 0,9375 п.л. *Личный вклад автора – синтез соединений, анализ данных, обсуждение и редактирование текста статьи.*

Таблица 6. Фотоускоряемая реакция Соногасиры под действием видимого света.



Опыт <sup>1</sup>	Катализатор (мольн. %)	Фосфин (мольн.%)	Время, ч	Конверсия Ar-I, % <sup>2</sup>	Выход <sup>2</sup> , %
1	<b>Ru(bpy)/(NPy)<sub>2</sub>Pd</b> (8/4)	P( <i>t</i> Bu) <sub>3</sub> (4)	4	78	36
2 <sup>3</sup>	<b>Ru(bpy)/(NPy)<sub>2</sub>Pd</b> (8/4)	P( <i>t</i> Bu) <sub>3</sub> (4)	4	0	0
3	(NPy) <sub>2</sub> Pd (4)	P( <i>t</i> Bu) <sub>3</sub> (4)	4	0	0
4	<b>Ru(bpy)/(NPy)<sub>2</sub>Pd</b> (8/4)	PPh <sub>3</sub> (4)	24	>95	>95
5	<b>Ru(bpy)/(NPy)<sub>2</sub>Pd</b> (1/1)	P( <i>t</i> Bu) <sub>3</sub> (2)	4	40	28
6	<b>Ru(bpy)/(NPy)<sub>2</sub>Pd</b> (1/1)	JohnPhos (2)	24	86	80
7	<b>Ru(bpy)/(NPy)<sub>2</sub>Pd</b> (1/1)	PPh <sub>3</sub> (2)	24	30	30
8	<b>Ru(bpy)/(NPy)<sub>2</sub>Pd</b> (1/1)	PPh <sub>3</sub> (2)	58	50	50
9	<b>Ru(BL1)Pd</b> (1)	P( <i>t</i> Bu) <sub>3</sub> (2)	4	>95	62
10	<b>Ru(BL2)Pd</b> (1)	P( <i>t</i> Bu) <sub>3</sub> (2)	4	>90	60
11	<b>Ru(BL3)Pd</b> (1)	P( <i>t</i> Bu) <sub>3</sub> (2)	4	>95	52
12	<b>Ru(BL1)Pd</b> (1)	PPh <sub>3</sub> (2)	4	25	25
13	<b>Ru(BL1)Pd</b> (1)	PPh <sub>3</sub> (2)	24	60	60
14	<b>Ru(BL1)Pd</b> (1)	PPh <sub>3</sub> (2)	50	100	>95
15	<b>Ru(BL2)Pd</b> (1)	PPh <sub>3</sub> (2)	24	75	75
16	<b>Ru(BL2)Pd</b> (1)	PPh <sub>3</sub> (2)	50	100	>95
17	<b>Ru(BL3)Pd</b> (1)	PPh <sub>3</sub> (2)	24	35	35
18	<b>Ru(BL3)Pd</b> (1)	PPh <sub>3</sub> (2)	58	79	79
19 <sup>3</sup>	<b>Ru(BL1)Pd</b> (1)	PPh <sub>3</sub> (2)	4	0	0
20 <sup>4</sup>	<b>Ru(BL1)Pd</b> (1)	PPh <sub>3</sub> (2)	24, 60	0	0

<sup>1</sup> Условия реакции: фенилацетилен (0.25 ммоль), *n*-йоданизол (0.2 ммоль), фотокатализатор, фосфин, Et<sub>3</sub>N (1 мл), ДМФА (4 мл), атмосфера аргона, синие светодиоды (455 нм, 12 Вт), 25°C. Выходы определены по ЯМР <sup>1</sup>H реакционных смесей; <sup>2</sup> конверсия и выход определены по ЯМР <sup>1</sup>H реакционных смесей, с использованием метилового эфира 3,5-динитробензойной кислоты, в качестве внутреннего стандарта; <sup>3</sup> реакцию проводили в темноте; <sup>4</sup> реакцию проводили в присутствии капли ртути («ртутный тест»).

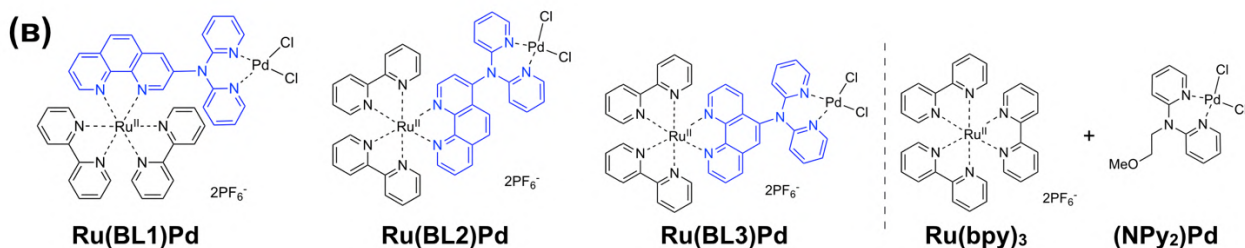
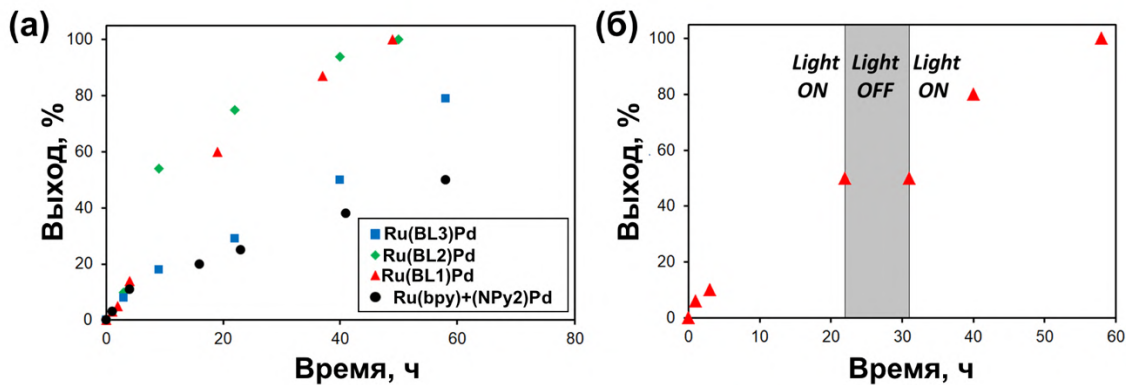
Использование трифенилфосфина обеспечивает высокую селективность процесса, однако значительно замедляет реакцию (табл. 6, оп. 4). Полная конверсия в продукт при использовании системы **Ru(bpy)/(NPy)<sub>2</sub>Pd/PPh<sub>3</sub>** 8/4/4 мольн.% наблюдается за 24 часа (табл. 6, оп. 4). Для экономии используемой фотокаталитической системы и более детального анализа хода реакции было решено снизить загрузку до 1 мольн.% при более длительном проведении реакции. Использование лиганда JohnPhos позволяет увеличить селективность реакции (по сравнению с (*t*Bu)<sub>3</sub>P) и получить целевой продукт с выходом 80% за сутки облучения, однако диарилдиацетилен наблюдается в следовых количествах (табл. 6, оп. 6).

Система **Ru(bpy)/(NPy)<sub>2</sub>Pd/Ph<sub>3</sub>P** 1/1/2 мольн.%, в случае сниженной загрузки, по-прежнему демонстрирует высокую селективность реакции (табл. 6, оп. 7,8). Хотя реакция в этом случае сильно замедляется, катализатор оказывается очень стабильным и за 58 часов обеспечивает 50% выхода продукта реакции (табл. 6, оп. 8). Выход продукта реакции растет при продолжении облучения.

Сравнение активности биядерных комплексов сначала проводили в системе **Ru(BL)Pd/(tBu)<sub>3</sub>P** 1/2 мольн.% (табл. 6, оп. 9–11). Во всех случаях за 4 часа облучения наблюдалась полная конверсия исходного арилгалогенида, но реакция также как в случае смешанной системы оказалась неселективна и выход продукта не превышал 62% (табл. 6, оп. 9–11). Стоит отметить, что использование систем на основе биядерных комплексов по сравнению с дуальной системой позволяет повысить активность катализатора (конверсию исходного *n*-йоданизола): **Ru(BL)Pd/(tBu)<sub>3</sub>P** (>95%) и **Ru(bpy)/(NPy)<sub>2</sub>Pd/(tBu)<sub>3</sub>P** (78%) (табл. 6, оп. 1,9). Хотя добавка (tBu)<sub>3</sub>P не обеспечивает 100% селективность реакции, системы с биядерными комплексами **Ru(BL)Pd/(tBu)<sub>3</sub>P** оказались более селективны, чем смешанная каталитическая система **Ru(bpy)/(NPy)<sub>2</sub>Pd/(tBu)<sub>3</sub>P** (табл. 6, оп. 1,9).

Дальнейшее сравнение активности биядерных и дуальных систем проводили при сниженной загрузке катализатора и в присутствии трифенилфосфина [**Ru**]/[**Pd**]/Ph<sub>3</sub>P 1/1/2 мольн.% (табл. 6, оп. 12–18). Биядерные комплексы превышают в ~2 раза по активности смешанные каталитические системы (табл. 6, оп. 8,14,16,18). Однако активность **Ru(BL)Pd** оказывается различной, в зависимости от положения (NPy)<sub>2</sub>Pd-блока. Полную конверсию в продукт за 50 часов продемонстрировали комплексы, где палладиевый заместитель находится в положениях 3 или 4 гетероциклической системы 1,10-фенантролина (табл. 6, оп. 14,16). На примере **Ru(BL1)Pd** был проведен темновой эксперимент, который показал отсутствие конверсии исходного арилгалогенида (табл. 6, оп. 19). С этим же фотокатализатором был проведен «ртутный тест» (табл. 6, оп. 20). Реакция не запускается в присутствии капли ртути, что может косвенно свидетельствовать о решающей роли металлических фаз палладия в реакции (наночастиц и кластеров).

Для систем **Ru(BL)Pd** и **Ru(bpy)/(NPy)<sub>2</sub>Pd/Ph<sub>3</sub>P** был проведен ЯМР-мониторинг реакции (рис. 14а).



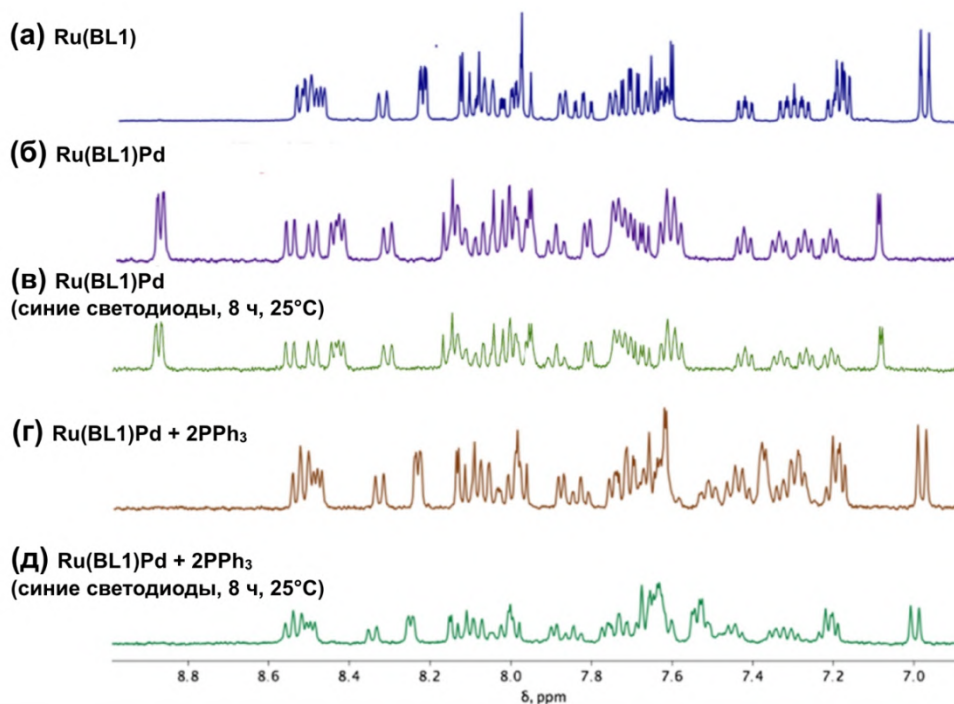
**Рисунок 14.** (а) ЯМР-мониторинг реакции Соногаширы в присутствии биядерных комплексов **Ru(BL)Pd** и дуальной каталитической системы **Ru(bpy)/(NPy)<sub>2</sub>Pd**; (б) ЯМР-мониторинг реакции в присутствии **Ru(BL1)Pd** при «ON/OFF» тесте; (в) тестируемые фотокатализаторы.

В течение первых 3 часов продукт образуется примерно с одинаковой скоростью как в случае биядерных комплексов, так и в случае **Ru(bpy)/(NPy)<sub>2</sub>Pd**. Однако в течение последующих 60 часов наблюдается существенная разница в ходе реакций. В случае смешанной каталитической системы реакция значительно замедляется; в случае предкатализатора **Ru(BL3)Pd** продукт образуется лишь с несколько большей скоростью. В случае комплексов **Ru(BL1)Pd** и **Ru(BL2)Pd** ход реакции остается практически таким же, как и на начальной стадии, а продукт образуется в 3 раза быстрее, чем в случае смешанной каталитической системы (рис. 14а).

Фотокаталитический характер реакции подтверждает «ON/OFF» тест: реакция останавливается в темноте и продолжается при дальнейшем облучении (рис. 14б).

Механизмы металл-катализируемых реакций с участием биядерных комплексов, согласно литературе, на данный момент не изучены подробно. Главным вопросом остается выявление активных форм биядерного катализатора: происходит ли реакция с участием непосредственно биядерного комплекса или он диссоциирует, давая смесь катализаторов (дуальную каталитическую систему).

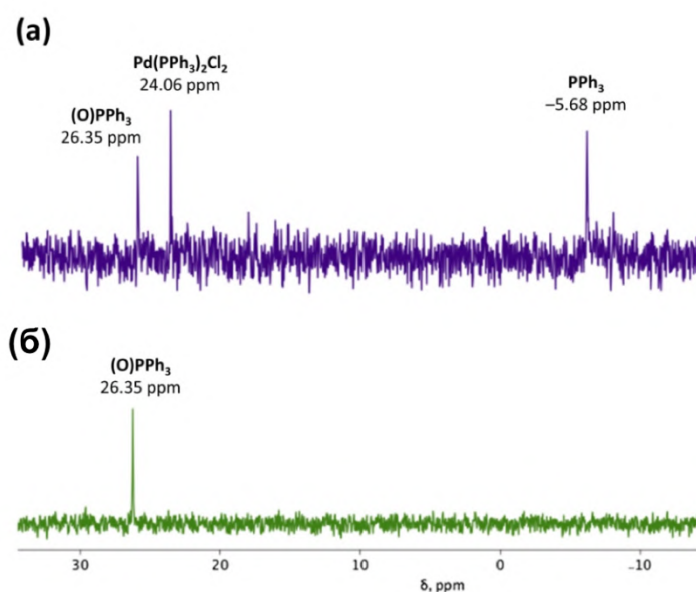
Для ответа на этот вопрос в реакции Соногасиры, с участием биядерного комплекса **Ru(BL1)Pd**, мы провели серию ЯМР-экспериментов. Эксперименты проводили в ЯМР-ампуле, куда вносили комплекс **Ru(BL1)Pd**. Данный биядерный комплекс был выбран для тестирования, поскольку он имеет наиболее разрешенный ЯМР  $^1\text{H}$  спектр из синтезированной серии. Все опыты проводили в заполненной аргоном ампуле. В качестве растворителя использовали дейтерированный ацетонитрил или диметилформамид (650 мкл,  $\text{CD}_3\text{CN}$  или ДМФА- $d_7$ ). Биядерный комплекс **Ru(BL1)Pd** в отсутствие восстановителей в системе не разрушается под действием облучения (рис. 15а–в).



**Рисунок 15.** (а) ЯМР  $^1\text{H}$  спектр **Ru(BL1)** (400 МГц,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 К); (б) ЯМР  $^1\text{H}$  спектр **Ru(BL1)Pd** (400 МГц,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 К); (в) ЯМР  $^1\text{H}$  спектр **Ru(BL1)Pd** (400 МГц,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 К) после облучения (синие светодиоды, 455 нм, 12 Вт, 8 ч, 25°C); (г) ЯМР  $^1\text{H}$  спектр **Ru(BL1)** с добавкой  $\text{PPh}_3$  (2 экв.) (400 МГц,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 К); (д) ЯМР  $^1\text{H}$  спектр смеси **Ru(BL1)** с  $\text{PPh}_3$  (2 экв.) после облучения (синие светодиоды, 455 нм, 12 Вт, 8 ч, 25°C) (400 МГц,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 К).

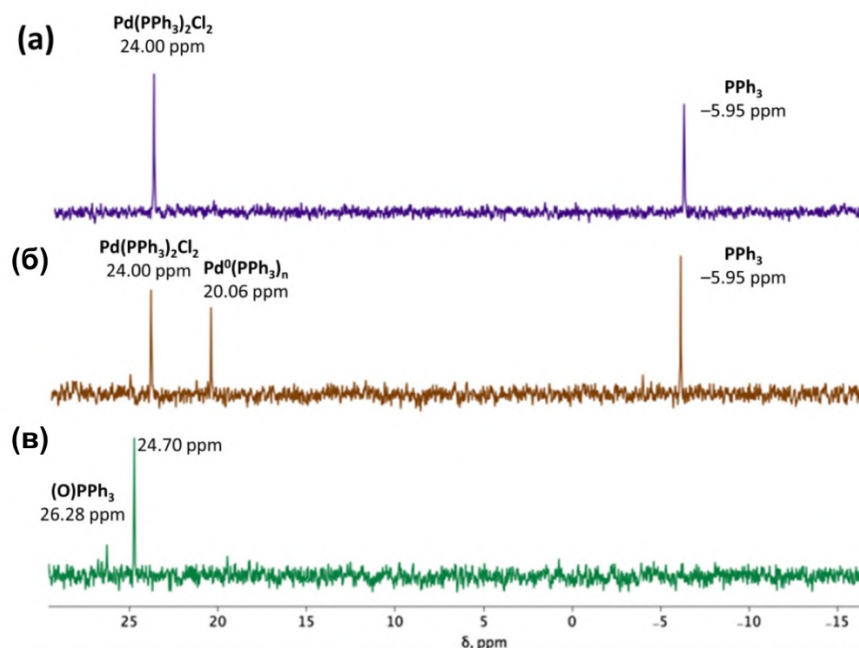
Однако добавление трифенилфосфина способствует уходу палладия из координирующего блока ввиду более высокой хелатирующей способности фосфина (рис. 15а,г). Система **Ru(BL1)Pd/PPh<sub>3</sub>** после облучения характеризуется стабильностью рутениевого фотокатализатора (рис. 15а,г), однако протонный спектр в фосфиновой области (7.8–7.2 м.д.) изменяется. Полученные данные косвенно свидетельствуют об образовании различных фосфиновых производных до и в процессе облучения системы **Ru(BL1)Pd/PPh<sub>3</sub>**. Поскольку протонный спектр в интересующей фосфиновой области плохо интерпретируем, ввиду наложения сигналов от комплекса **Ru(BL1)**, были зарегистрированы спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$

(рис. 15). Сразу после добавления трифенилфосфина в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  наблюдается три сигнала, соответствующих: остаточному трифенилфосфину, фосфиновому комплексу двухвалентного палладия и фосфиноксиду (рис. 16а). Спустя 8 часов облучения в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  наблюдается лишь один сигнал 26.35 м.д., соответствующий фосфиноксиду (рис. 16б). Таким образом, за 8 часов облучения происходит полное окисление фосфина до фосфиноксида и образуется Pd-чернь.



**Рисунок 16.** (а) ЯМР спектр  $^{31}\text{P}$  смеси **Ru(BL1)Pd** и  $\text{PPh}_3$  (2 экв.) (162.5 МГц,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 К); (б) ЯМР спектр  $^{31}\text{P}$  смеси **Ru(BL1)Pd** и  $\text{PPh}_3$  (2 экв.) после облучения (синие светодиоды, 455 нм, 12 Вт, 8 ч, 25°C) (162.5 МГц,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 К). Отнесение сигналов согласуется с литературными данным [189-192].

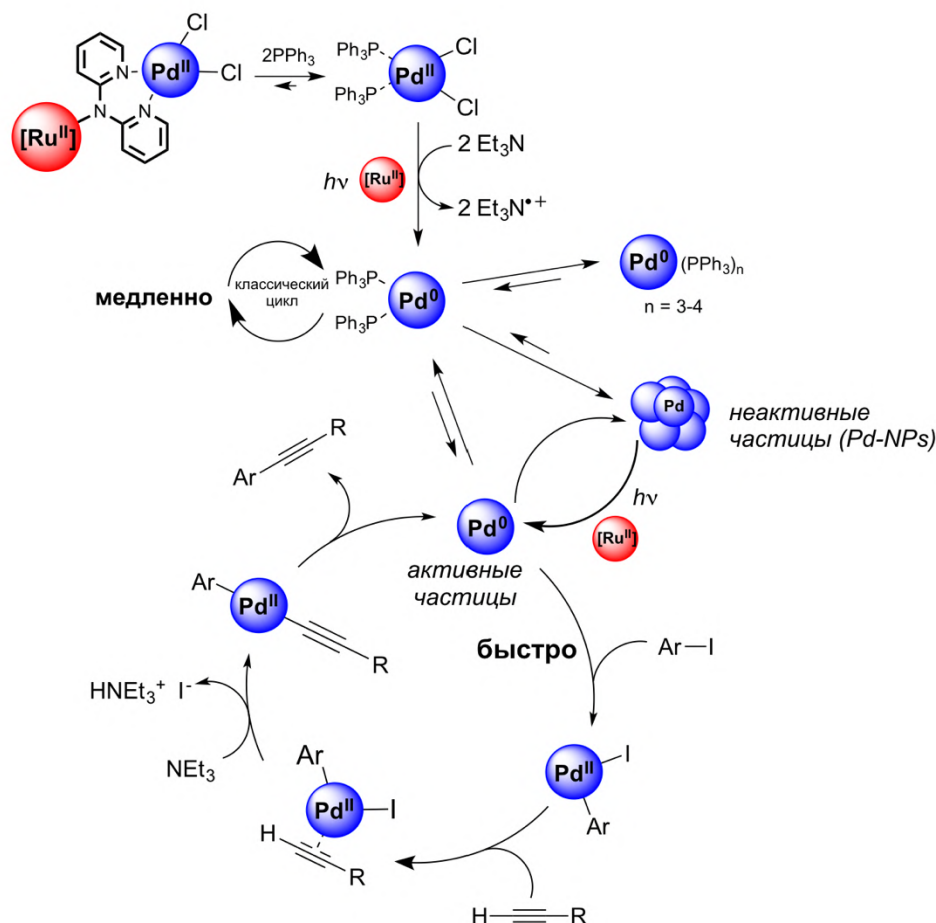
Поскольку реакция происходит в диметилформамиде и в присутствии жертвенного восстановителя (триэтиламина), то дальнейшее исследование было проведено в приближенных к реакции условиям (рис. 17). После облучения смеси **Ru(BL1)Pd**/ $\text{PPh}_3$ / $\text{Et}_3\text{N}$  в ДМФА- $d_7$  наблюдалось лишь незначительное образование  $(\text{O})\text{PPh}_3$ . Это указывает на то, что  $\text{Pd}(0)$  образуется в результате межмолекулярного фото-восстановления. Это согласуется с тем, что в течение первых 3 часов образование продуктов происходило с одинаковой скоростью для всех изученных комплексов (рис. 14а).



**Рисунок 17.** (а) ЯМР спектр  $^{31}\text{P}$  смеси **Ru(BL1)Pd** и  $\text{PPh}_3$  (2 экв.) (162.5 МГц,  $\text{DMF-d}_7$ , 298 К); (б) ЯМР спектр  $^{31}\text{P}$  смеси **Ru(BL1)Pd**,  $\text{PPh}_3$  (2 экв.) и  $\text{Et}_3\text{N}$  (75 equiv.) (162.5 МГц,  $\text{DMF-d}_7$ , 298 К); (в) ЯМР спектр  $^{31}\text{P}$  смеси **Ru(BL1)Pd**,  $\text{PPh}_3$  (2 экв.) и  $\text{Et}_3\text{N}$  (75 equiv.) после облучения (синие светодиоды, 455 нм, 12 Вт, 8 ч, 25°C) (162.5 МГц,  $\text{DMF-d}_7$ , 298 К); Отнесение сигналов согласуется с литературными данным [189-192].

Добавление капли ртути полностью подавляло реакцию, что свидетельствует об образовании Pd-наночастиц и минимальном влиянии закоординированных лигандами Pd(0)-частиц на реакцию. Возможный механизм реакции, основанный на результатах вышеписанных экспериментов, представлен на рисунке 18.

В растворе системы **Ru(BL)/[Pd]** являются динамическими: палладий вымывается из сайта дра, переходя в ходе реакции в различные формы. Комплексы **Ru(BL)Pd** можно рассматривать как фотоуправляемые предкатализаторы, которые в начале реакции служат источником Pd(0) в результате фотовосстановления. Моноядерный комплекс **Ru(BL)**, с одной стороны, обеспечивает фотовосстановление Pd(II) в Pd(0) на первом этапе реакции, а с другой – поддерживает динамическую концентрацию каталитически активных форм палладия на протяжении всей реакции, обеспечивая под действием света их высвобождение из неактивных наночастиц палладия (Pd-NPs). Именно комплексы **Ru(BL1)** и **Ru(BL2)** лучше всего справляются с обеими функциями (рис. 14а).



**Рисунок 18.** Возможный механизм реакции Соногасиры без комплексов меди под действием видимого света.

Полученные результаты по активности катализаторов находятся в хорошей корреляции с электрохимическими исследованиями (способностью фотокатализаторов генерировать Pd(0)). Положение фрагмента дра в ядре фенантролина в комплексах **Ru(BL)Pd** оказывает существенное влияние на потенциал восстановления Pd<sup>2+/0</sup>: данные вольтамперометрии подтверждают различную способность катализаторов к восстановлению палладия. Так, каталитическая активность систем (**Ru(BL1)Pd** ≈ **Ru(BL2)Pd** > **Ru(BL3)Pd** > (**NPy**<sub>2</sub>)Pd)/**Ru(bpy)**) согласуется с измеренными для них редокс-потенциалами Pd<sup>2+/0</sup> (E = -0.57, -0.57, -0.72 и -0.88 V vs. Ag/AgCl, KCl).

Более того, в случае катализатора **Ru(BL1)Pd** после выключения облучения через 21 ч после начала, реакция останавливалась, но при возобновлении облучения продолжалось образование продукта реакции (рис. 14б). Мы полагаем, что это обусловлено постепенным образованием неактивных Pd-наночастиц. Присутствие PPh<sub>3</sub> в системе обеспечивает дополнительную стабилизацию активных Pd(0)-форм и замедляет их превращение обратно в неактивную форму, но не предотвращает его полностью. Восстановление же концентрации

каталитически активных форм происходит при участии фотокатализатора **Ru(BL)** под действием света. По-видимому, наличие дфра заместителя в фотокатализаторе способствует этому процессу.

Эту гипотезу также подтверждает недавно опубликованная работа, где реакция Соногасиры без комплексов Cu катализировалась Pd-NPs, иммобилизованными на фотоактивной подложке (TiO<sub>2</sub>), но шла только при облучении видимым светом [193]. Важно отметить, что все Pd(0)-формы в растворе находятся в динамическом равновесии и распадаются до Pd-NPs, а фотокатализатор при облучении позволяет обратить этот процесс. Добавление капли ртути приводит к необратимому удалению палладия из системы, что приводит к подавлению реакции.

Катализатор **Ru(BL2)Pd** позволяет получить диарилацетилены из представительного ряда субстратов с хорошими и отличными выходами за 22 часа облучения (табл. 7). Выходы целевых соединений могут быть увеличены практически до количественных при увеличении времени реакции до 40 часов, что говорит о высокой селективности процесса.

**Таблица 7.** Арилирование ацетиленов под действием видимого света.

Опыт <sup>1</sup>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Продукт	Выход, %	
				22 ч <sup>2</sup>	40 ч <sup>3</sup>
1	OMe	H	<b>3a</b>	75	95
2	C(O)CH <sub>3</sub>	H	<b>3b</b>	63	95
3	H	H	<b>3c</b>	81	89
4	H	4-OMe	<b>3a</b>	50	67
5	H	3-COOMe	<b>3d</b>	66	88

<sup>1</sup> Условия реакции: арилацетилен (0.25 ммоль), йодарен (0.2 ммоль), **Ru(BL2)Pd** (1 мольн.%), PPh<sub>3</sub> (2 мольн.%), Et<sub>3</sub>N (1 мл), ДМФА (4 мл), атмосфера аргона, сосуд Шленка, синие светодиоды (12 Вт), комнатная температура. <sup>2</sup> Выходы определены по спектрам ЯМР <sup>1</sup>H реакционных смесей. <sup>3</sup> Препаративные выходы.

Таким образом, на примере безмедной реакции Соногасиры под действием видимого света показано, что гибридная каталитическая система **Ru(BL)/[Pd]** проявляет бóльшую активность по сравнению с дуальной системой **Ru(bpy)/L/[Pd]** благодаря специфическому взаимодействию между фотокатализатором и металлом за счет наличия хелатирующего блока (дфра) в фотокатализаторе. Кроме того, изменение положения заместителя дфра в дитопном лиганде **BL** в составе фотокатализатора обеспечивает настройку эффективности фотокаталитической системы.

### 3.5. Фотокаталитическая активность комплексов Ru(II) и Ir(III) в Ni-катализируемом арилировании сульфидов<sup>5</sup>

Гибридные фотокатализаторы **Ru(BL)** и **Ir(BL2)** были исследованы в Ni/фоторедокс-катализируемой реакции арилирования сульфидов (табл. 8). В качестве модельного превращения использовали арилирование фенолсульфината натрия *n*-йоданизолом в условиях Ni/фоторедокс-катализа. Системой сравнения каталитической активности была описанная в литературе дуальная система **Ru(bpy)/bpy/[Ni]** [125]. Реакцию проводили в ДМСО, а трибутиламин использовали в качестве жертвенного восстановителя. Отметим, что ранее в литературе не были исследованы биядерные системы в данном превращении.

В реакционную смесь вносили прекурсор NiCl<sub>2</sub>•glyme и гибридные фотокатализаторы, содержащие хелатирующий дра-фрагмент, для образования биядерных комплексов *in situ*. Сравнение проводилось между гибридными каталитическими системами **Ru(BL)/[Ni]**, **Ir(BL2)/[Ni]** и дуальными системами **Ru(bpy)/L/[Ni]** (L = bpy, PhNPy<sub>2</sub> или Py(4)NPy<sub>2</sub>), содержащими лиганды, близкие по природе к фрагменту, координирующему никель в биядерном комплексе. Выяснилось, что объединение двух катализаторов в одну молекулу, несомненно, дает положительный эффект. При малой мощности облучения обычно используемая каталитическая система **Ru(bpy)/bpy/[Ni]** (1/1/10 мольн.%) оказалась малоэффективной (оп. 1, табл. 8), а дуальная система на основе дипириламиновых лигандов, при увеличении мощности облучения, значительно уступает в селективности новым катализаторам (Оп. 2–5, табл. 8). В качестве побочной реакции в случае дуальных систем с лигандами PhNPy<sub>2</sub> и Py(4)NPy<sub>2</sub> наблюдалось образование диарилсульфидов при повышенной мощности облучения (30 Вт) (оп. 4,5, табл. 8). Среди наших гибридных фотокатализаторов, лучшим оказался **Ru(BL1)**, в котором координирующий никель фрагмент находится в положении 3 1,10-фенантролина (оп. 6, табл. 8). Для фотокатализаторов, в которых этот заместитель находился в положении 4 (**Ru(BL2)**, **Ir(BL2)**) или 5 (**Ru(BL3)**) положении выход заметно уменьшался, но селективность оставалась по-прежнему высокой, даже при увеличении мощности облучения до 30 Вт (оп. 9,10, табл. 8).

<sup>5</sup> При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации автора, в которых, согласно «Положению о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», отражены основные результаты, положения и выводы исследования: **Ionova V.A.**, Abel A.S., Averin A.D., Beletskaya I.P. Hybrid Catalysts in Photoredox Arylation of Sodium Arylsulfonates // *Advanced Synthesis and Catalysis* – 2024. – Vol. 366, № 14. – pp. 3173–3180. EDN: NNGCVQ. Импакт-фактор 4.0 (JIF). Объем 0,5 п.л. *Личный вклад* – выполнение экспериментов, концептуализация и написание текста статьи; **Ионова В.А.**, Абель А.С., Белецкая И.П. Хемодивергентность в фотокаталитической реакции фенолсульфината натрия с 2-йодпиридином // *Журнал Органической Химии* – 2025. – Т. 61, № 7. – С. 1054–1058. EDN: ZCLKWK. Импакт-фактор 0.569 (РИНЦ). Объем 0,3125 п.л. [**Ionova V.A.**, Abel A.S., Beletskaya I.P. Chemodivergent Photocatalytic Reaction of Sodium Benzenesulfinate and 2-Iodopyridine // *Russian Journal of Organic Chemistry* – 2025. – Vol. 61, № 10 – pp. 1985–1989]. *Личный вклад автора* – выполнение экспериментов, анализ данных, концептуализация и написание текста статьи.

Таблица 8. Арилирование фенилсульфината натрия под действием видимого света.



Опыт	[PC] (мольн.%)	[Ni] (мольн.%)	L (мольн.%)	Условия	Выход <sup>1</sup> , %
1	Ru(bpy) (1)	10	bpy (1)	A	15
2	Ru(bpy) (1)	10	PhNPy <sub>2</sub> (1)	A	38
3	Ru(bpy) (1)	10	Py(4)NPy <sub>2</sub> (1)	A	48
4	Ru(bpy) (1)	10	PhNPy <sub>2</sub> (1)	B	50 <sup>2</sup>
5	Ru(bpy) (1)	10	Py(4)NPy <sub>2</sub> (1)	B	53 <sup>3</sup>
6	Ru(BL1) (1)	10	–	A	90
7	Ru(BL2) (1)	10	–	A	71 (90) <sup>4</sup>
8	Ru(BL2) (1)	10	–	B	95
9	Ru(BL3) (1)	10	–	A	50
10	Ru(BL3) (1)	10	–	B	70
11	Ir(BL2) (1)	10	–	A	73 (90) <sup>4</sup>
12 <sup>5</sup>	Ru(BL1) (1)	10	–	A	73
13 <sup>6</sup>	Ru(BL2) (1)	10	–	A	54
14	Ru(BL2) (1)	10 <sup>7</sup>	–	A	40
15	Ru(BL2) (1)	10 <sup>8</sup>	–	A	4
16	Ru(BL2) (0.1)	10	–	A	90
17	Ru(BL2) (0.1)	10	–	C	84 (78) <sup>9</sup>
18	Ru(BL2) (0.1)	2	–	A	20
19	Ru(BL2) (0.1)	0.1	–	A	0
20	Ru(BL2) (1)	1	–	A	8
21 <sup>10</sup>	Ru(BL2) (1)	1	–	A	70

**Условия реакции:** *n*-йоданизол (0.2 ммоль), фенилсульфинат натрия (0.4 ммоль), фотокатализатор (PC), [Ni] = NiCl<sub>2</sub>·glyme, лиганд (при необходимости), Bu<sub>3</sub>N (20 мольн.%), дегазированный ДМСО (1 мл), атмосфера аргона, 24 часа. **Условия А:** синие светодиоды, 455 нм, 12 Вт, 25°C; **Условия В:** синие светодиоды, 455 нм, 30 Вт, 30°C. **Условия С:** солнечный свет вместо синих светодиодов, 36 ч (рис. 19в). <sup>1</sup> Выходы определены по ЯМР <sup>1</sup>H реакционных смесей, <sup>2</sup> наблюдалось образование диарилсульфида (4-MeOPhSPh, 25%), <sup>3</sup> наблюдалось образование диарилсульфида (4-MeOPhSPh, 30%), <sup>4</sup> выход после 40 часов облучения, <sup>5</sup> 1.0 экв. PhSO<sub>2</sub>Na, <sup>6</sup> в отсутствие Bu<sub>3</sub>N, <sup>7</sup> NiCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O вместо NiCl<sub>2</sub>·glyme, <sup>8</sup> NiBr<sub>2</sub>·glyme вместо NiCl<sub>2</sub>·glyme, <sup>9</sup> препаративный выход, <sup>10</sup> Ru(BL2) и NiCl<sub>2</sub>·glyme предварительно перемешивались (в темноте) сутки до введения реагентов.

Выход, в случае систем Ru(BL2) и Ir(BL2), при небольшой мощности облучения удавалось довести до 90% при увеличении времени реакции до 40 часов (оп. 7,11, табл. 8).

Такого же результата можно добиться при увеличении мощности облучения. Так, при 30 Вт комплекс **Ru(BL2)** дает выход более 95% (оп. 8, табл. 8). Аналогичным образом ведут себя и другие гибридные системы данной серии.

Уменьшение концентрации  $\text{PhSO}_2\text{Na}$  снижает выход продукта, но селективность реакции сохраняется (оп. 12, табл. 8). Показано, что добавка  $\text{V}_3\text{N}$  весьма существенно влияет на скорость реакции, но не влияет на селективность, увеличение продолжительности реакции увеличивает и выход (оп. 13, табл. 8). Удивительно сильно влияет прекурсор никелевого комплекса. Так, при  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  выход продукта 40%, а при  $\text{NiBr}_2 \cdot \text{glume}$  выход уменьшается до 4% (оп. 14,15, табл. 8). По-видимому, это связано с разной растворимостью солей никеля в ДМСО, а также с различным временем образования биядерного комплекса из данных солей никеля.

Оказалось, что без потери выхода продукта, загрузку фотокатализатора можно снизить до 0.1 мольн.%, при неизменной концентрации никеля; соотношение  $\text{Ru}/\text{Ni}$  в этом случае стало 1:100 (оп. 16, табл. 8). Удивительно, что при такой низкой загрузке фотокатализатора **Ru(BL2)**, реакция, хотя и за длительное время, хорошо проходит на солнечном свете, после 36 часов облучения выделено 78% продукта без побочного образования диарилсульфида (оп. 17, табл. 8, рис. 19в). Эксперименты по снижению загрузки никеля при загрузке фотокатализатора **Ru(BL2)** 0.1 мольн.%, оказались неуспешными (оп. 18–20, табл. 8). Однако были найдены условия, при которых удалось снизить загрузку никеля. Предварительное перемешивание фотокатализатора **Ru(BL2)** и никелевого прекурсора в течение 24 часов в темноте перед реакцией, при загрузке катализаторов 1/1 мольн.% привело к выходу 70% (оп. 21, табл. 8). Этот результат сопоставим с системой 1/10 мольн.%, которая не включала предварительного перемешивания катализаторов (Оп. 7, табл. 8). Использование эквивалентных количеств  $\text{Ru}/\text{Ni}$  возможны лишь при загрузке 1 мольн.% (оп. 21, табл. 8).

Экономически более выгодным условием является использование минимальной загрузки фотокатализатора **Ru(BL2)** 0.1 мольн.% ( $\text{Ru}/\text{Ni}$  1:100), в сравнении с использованием 1 мольн.% фотокатализатора ( $\text{Ru}/\text{Ni}$  1:1). Оценка стоимости произведена на основе коммерческих цен никелевого и рутениевого катализаторов (Таблица 9).

**Таблица 9.** Сравнение стоимости каталитических систем в расчете на 0.1 моль исходного арилгалогенида.

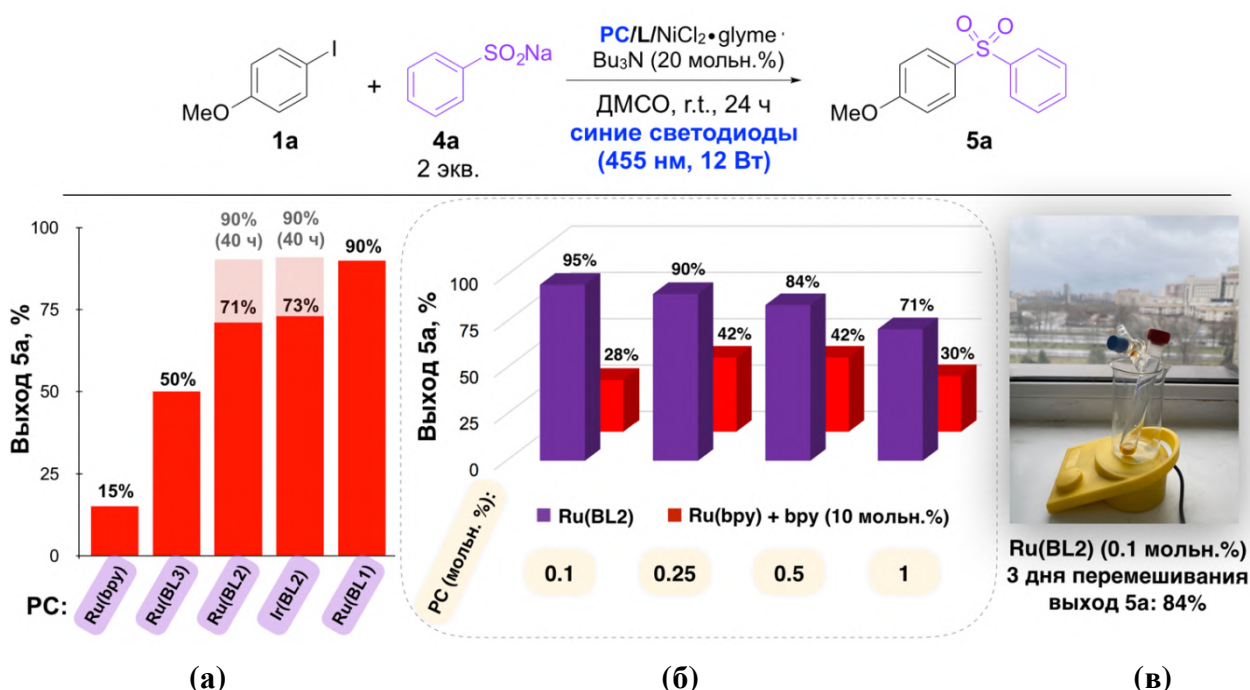
[Ru]/[Ni] (мольн.%)	Ru(bpy) <sub>3</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2</sup>		NiCl <sub>2</sub> •glyme <sup>3</sup>		Общая сумма, евро
	загрузка	цена, евро	загрузка	цена, евро	
1/1	0.001 моль 0.86 г	162.54	0.001 моль 0.22 г	7.99	<b>170.53</b>
0.1/10	0.0001 моль 0.086 г	16.25	0.01 моль 2.19 г	79.86	<b>96.11</b>

<sup>1</sup> Сравнение цен на основании данных каталога Sigma Aldrich (20.02.2024).

<sup>2</sup> Ru(bpy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> 189 евро (<https://www.sigmaaldrich.com/GB/en/product/aldrich/754730>)

<sup>3</sup> NiCl<sub>2</sub>•glyme 36.30 евро/г (<https://www.sigmaaldrich.com/GB/en/product/aldrich/696668>)

Наглядное сравнение активности дуальных и гибридных катализаторов в модельной реакции C–S(O<sub>2</sub>) сочетания при загрузке Ru/Ni 1/10 мольн.% приведено на рисунке 19а.

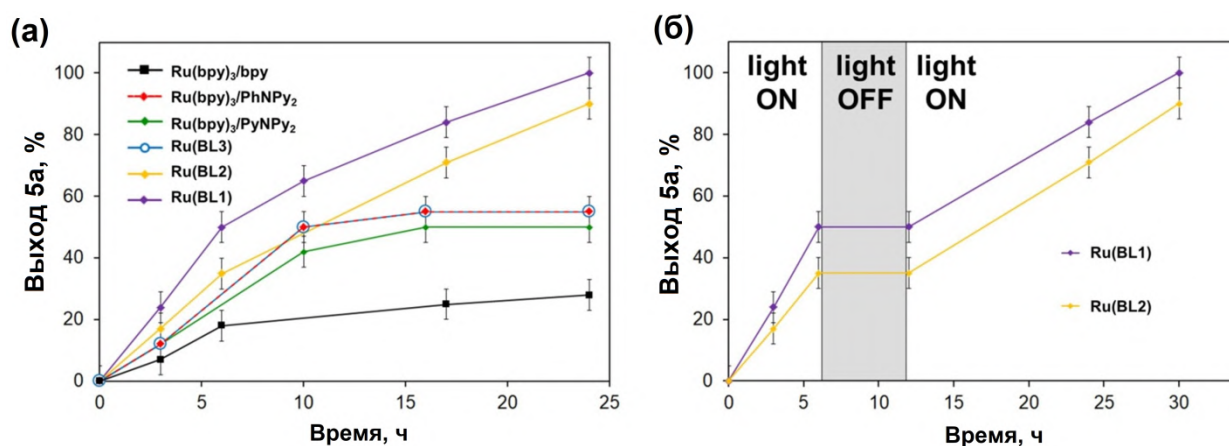


**Рисунок 19.** (а) Сравнение активности каталитических систем **Ru(BL)/[Ni]**, **Ir(BL2)/[Ni]** и **Ru(bpy)/[Ni]** в сульфонировании 4-йоданизола. (б) Активность каталитических систем **Ru(BL2)/[Ni]** и **Ru(bpy)/bpy/[Ni]** при различной загрузке фотокатализатора. (в) проведение реакции под действием солнечного света (сентябрь 2023, Москва).

Дополнительно, было проведено сравнение каталитической активности при различных загрузках фотокатализатора для гибридного фотокатализатора **Ru(BL2)** и известной в литературе дуальной системы на основе **Ru(bpy)/bpy** (рис. 19б). В случае **Ru(bpy)** получена колоколообразную зависимость выхода продукта реакции от загрузки фотокатализатора. Максимальный выход продукта (42%) был получен в случае этого фотокатализатора при его загрузке 0.5 и 0.25 мольн.%. Дальнейшее снижение загрузки приводит к резкому падению выхода продукта реакции. Иначе обстоит дело с гибридным

катализатором **Ru(BL2)**: даже в случае загрузки 0.1 мольн.% был получен выход 95% (рис. 19б). Причем выход продукта реакции в случае данного фотокатализатора увеличивался закономерно от 1 мольн.% до 0.1 мольн.%. Именно высокая активность каталитической системы **Ru(BL2)/[Ni]** при такой низкой загрузке фотокатализатора позволила провести реакцию под действием солнечного света (рис. 19в).

Результаты ЯМР-мониторинга модельной реакции в оптимизированных условиях в присутствии гибридных и дуальных фотокаталитических систем представлены на рисунке 20. Реакция не идет в темноте, но продолжается при дальнейшем облучении (Рис. 20б).



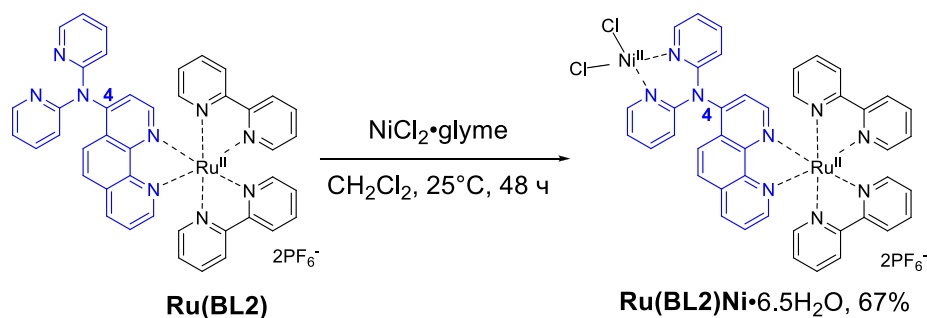
**Рисунок 20.** (а) ЯМР-мониторинг модельной реакции в присутствии различных катализаторов. (б) ЯМР-мониторинг модельной реакции в режиме «ON/OFF» теста. **Условия реакции:** *n*-йоданизол (0.2 ммоль), фенилсульфинат натрия (0.4 ммоль), [Ru] (0.1 мольн.%), NiCl<sub>2</sub>•glyme (10 мольн.%), лиганд (для дуальной системы, 0.1 мольн.%), Вu<sub>3</sub>N (20 мольн.%), дегазированный ДМСО (1 мл), 12 Вт, синие светодиоды, 25°C.

Показавший лучший результат комплекс **Ru(BL1)** превосходит по активности смешанные каталитические системы на основе лигандов PhNPy<sub>2</sub> (*N*-фенил-dpa) и Py(4)N(Py)<sub>2</sub> (*N*-пиридин-4-ил)-dpa) в два раза, а дуальную систему **Ru(bpy)/bpy** – в три раза. Комплекс **Ru(BL2)** немного уступает **Ru(BL1)** по активности, но также превосходит перечисленные дуальные системы сравнения. Фотокатализаторы **Ru(BL1)** и **Ru(BL2)** работают лучше, чем **Ru(BL3)**, где координирующий блок находится в положении 5 1,10-фенантролина.

Таким образом, каталитическая активность комплексов в ряду **Ru(BL1)** – **Ru(BL2)** – **Ru(BL3)** снижается в зависимости от положения координирующего никель блока в 1,10-фенантролине (3–4–5). По-видимому, преимущество фотокатализаторов **Ru(BL1)** и **Ru(BL2)** достигается сочетанием геометрической близости фрагментов металлокомплекса и фотокатализатора (положение 3 1,10-фенантролина), а также сопряжением с координирующим рутений атомом азота (положение 4 1,10-фенантролина). Показательно, что системы **Ru(BL3)** и дуальная система сравнения **Ru(bpy)/PhNPy<sub>2</sub>** показали одинаковый

результат (Рисунок 20а). Комплекс **Ru(BL3)**, в котором хелатирующий блок расположен в положении 5 1,10-фенантролина не продемонстрировал в данной реакции преимущества связывания Ru/Ni в одну молекулу.

Для контрольных опытов был синтезирован биядерный комплекс **Ru(BL2)Ni** (Рисунок 21). Данный комплекс был получен в виде темно-красного порошка в результате перемешивания **Ru(BL2)** и никелевого прекурсора в эквимольном соотношении реагентов в дихлорметане в течение 48 часов с последующей отгонкой растворителя. Для комплекса **Ru(BL2)Ni** был зарегистрирован спектр ЯМР  $^1\text{H}$  в ацетонитриле- $d_3$  (приложение 1). Несмотря на то, что сигналы в данном спектре сильно уширены ввиду парамагнитной природы никелевого комплекса **Ru(BL2)Ni**, координацию никеля(II) по фрагменту **dpa** подтверждает смещение сигналов дипиридиламинового фрагмента в слабое поле, тогда как сигналы гетероциклической системы 1,10-фенантролина остается практически без изменений. Для комплекса **Ru(BL2)Ni** и его прекурсора также были зарегистрированы ИК-спектры.

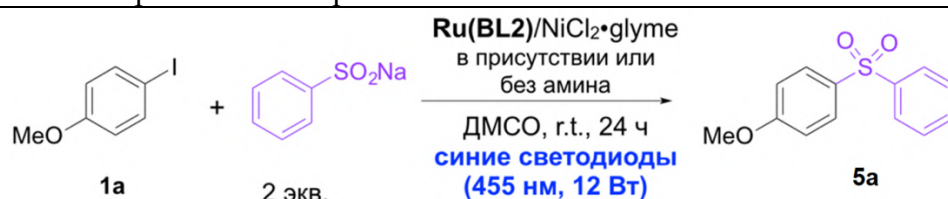


**Рисунок 21.** Синтез комплекса **Ru(BL2)Ni**.

Они различаются лишь полосой в области  $1200\text{--}1350 \text{ см}^{-1}$ , которая относится к колебаниям связи C–N между аминогруппой и гетероциклическими кольцами. Изменение колебаний фрагмента C–NPy<sub>2</sub>Ni является косвенным доказательством координации **dpa** с никелем. Состав комплекса **Ru(BL2)Ni** также подтвержден элементным анализом, установлено наличие кристаллизационной воды.

Для подтверждения механизма реакции была проведена серия контрольных экспериментов (таблица 10). Реакция не проходит в отсутствие фотокатализатора или Ni-прекурсора, а также без облучения (в темноте) (оп. 2–4, табл. 10). Отметим, что добавка лиганда в случае дуальной системы **Ru(bpy)/[Ni]** не оказывает решающего значения, и выход продукта реакции может быть даже несколько увеличен (56%) в отсутствие лиганда за 24 часа облучения (оп. 5, табл. 10). Этот результат сопоставим с использованием лиганда **Py(4)NPy<sub>2</sub>** (оп. 3, табл. 8).

Таблица 10. Контрольные эксперименты.



**Стандартные условия:** 4-йоданизол (0.2 ммоль), фенилсульфинат натрия (0.4 ммоль), **Ru(BL2)** (1 мольн.%),  $\text{NiCl}_2\cdot\text{glyme}$  (10 мольн.%),  $\text{NBU}_3$  (20 мольн.%), ДМСО (1 мл), атмосфера аргона, 24 часа, синие светодиоды, 455 нм, 12 Вт, 25°C. 24 часа.

Опыт	Отклонение	Выход <sup>1</sup> , %
1	—	71
2 <sup>2</sup>	без облучения	0
3	без фотокатализатора	0
4	без $\text{NiCl}_2\cdot\text{glyme}$	0
5	<b>Ru(bpy)</b> вместо <b>Ru(BL2)</b>	56
6	<b>Ru(Phen)</b> вместо <b>Ru(BL2)</b>	0
7	без добавления $\text{Bu}_3\text{N}$	54
8	$\text{Et}_3\text{N}$ вместо $\text{Bu}_3\text{N}$	50
9	<b>Ru(bpy)</b> вместо <b>Ru(BL2)</b> , без добавления $\text{Bu}_3\text{N}$	0
10	<b>Ru(bpy)/bpy</b> (1/1 мольн%) вместо <b>Ru(BL2)</b> , без добавления $\text{Bu}_3\text{N}$	0
11	<b>Ru(BL2)Ni</b> (0.1 мольн.%) вместо <b>Ru(BL2)</b> и $\text{NiCl}_2\cdot\text{glyme}$	31
12	<b>Ru(BL2)/NiCl<sub>2</sub>·glyme</b> (0.1/0.1 мольн.%)	0
13 <sup>2</sup>	1 мольн.% $\text{NiCl}_2\cdot\text{glyme}$	70
14 <sup>3</sup>	<b>Ru(BL2)Ni</b> (0.1 мольн.%) вместо <b>Ru(BL2)</b> и $\text{NiCl}_2\cdot\text{glyme}$	<5

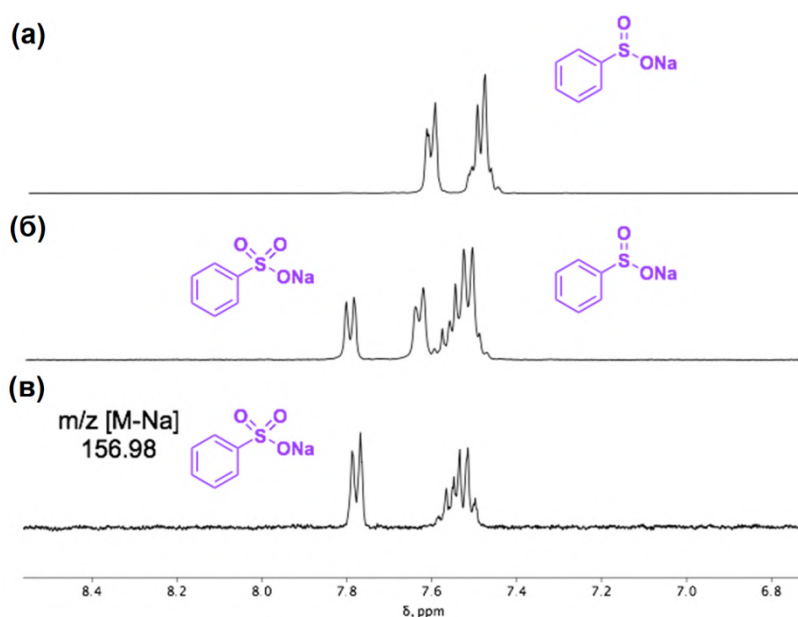
<sup>1</sup> Выходы определены по ЯМР <sup>1</sup>H реакционных смесей. <sup>2</sup> **Ru(BL2)** и  $\text{NiCl}_2\cdot\text{glyme}$  предварительно в течение суток перемешивались в темноте до введения реагентов.

<sup>3</sup> Комплекс предварительно 5 дней перемешивался в ДМСО в темноте.

Комплекс **Ru(Phen)** оказался неактивным в данном превращении (оп. 6, табл. 10). Наличие и природа «жертвенного» амина является важным фактором, регулирующим активность гибридной каталитической системы. Замена трибутиламина на триэтиламин немного снижает активность **Ru(BL2)/[Ni]**, однако продукт удается получить с выходом 50% за сутки облучения (оп. 8, табл. 10). Даже в отсутствие амина каталитическая система **Ru(BL2)/[Ni]** позволяет получить продукт с удовлетворительным выходом 54% и высокой селективностью (оп. 7, табл. 10). Напротив, в случае дуальной системы **Ru(bpy)/[Ni]** наличие амина не просто регулирует активность системы, но носит решающий характер для запуска реакции. Реакция в этом случае не происходит без амина, вне зависимости от лиганда в системе (оп. 9, 10, табл. 10).

Алифатический амин играет роль жертвенного восстановителя, который необходим для фотогенерации активных форм никеля для запуска реакции в случае дуальной каталитической системы. Гибридная каталитическая система **Ru(BL2)/[Ni]** способна к фотогенерации активных Ni(0) без амина за счет окисления только сульфината натрия. Образующийся биядерный комплекс *in situ* несомненно вносит положительный вклад в общую каталитическую активность системы **Ru(BL2)/[Ni]**. Введение биядерного комплекса **Ru(BL2)Ni** (0.1 мольн.%) в реакцию обеспечивает выход продукта 31% за сутки облучения (оп. 11, табл. 10). Смесь **Ru(BL2)/[Ni]** 1/1 мольн.% после предварительного перемешивания в темноте обеспечивает выход 70% (оп. 13, табл. 10), в то время как в присутствии смеси **Ru(BL2)/[Ni]** 0.1/0.1 мольн.% без предварительного перемешивания реакция не происходит (оп. 12, табл. 10). Аналогичный результат (следовые количества продукта) наблюдается в случае, когда раствор биядерного комплекса **Ru(BL2)Ni** (0.1 мольн.%) перемешивался предварительно 5 дней (оп. 14, табл. 10). Этот результат соответствует диссоциации комплекса в разбавленном растворе ДМСО за длительное время.

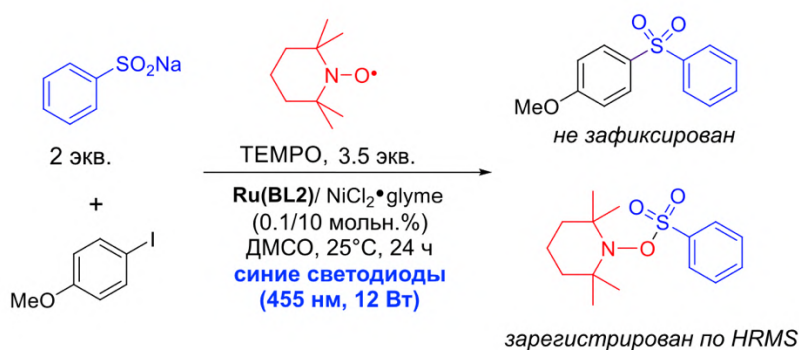
Поскольку избыток фенилсульфината натрия способствует реакции, была проанализирована водная фаза после экстракционной обработки, чтобы найти альтернативный путь расходования данного реагента (рис. 22).



**Рисунок 22.** ЯМР-анализ водных фракций\* (а) спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, D<sub>2</sub>O) исходного фенилсульфината натрия; (б) спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, D<sub>2</sub>O) после 7 часов реакции, (в) спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, D<sub>2</sub>O) после 20 часов реакции. \* **Приготовление водной фракции для анализа:** модельная реакция (условия А) была остановлена после определенного времени (7 ч или 20 ч), реакционную смесь разбавили CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, выпавший осадок отцентрифугировали (1500 об./мин, 6 мин) и анализировали в D<sub>2</sub>O.

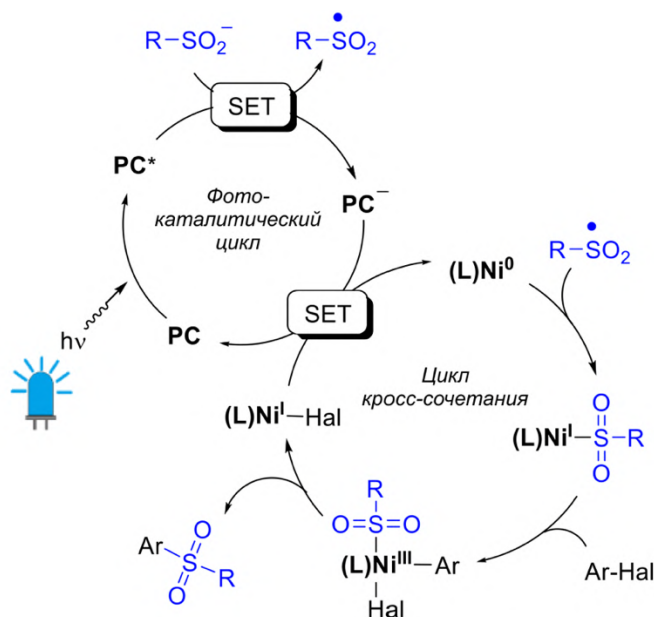
Установлено, что в ходе реакции фенолсульфинат натрия окисляется до фенолсульфоната натрия (рис. 22).

Радикальный характер реакции был подтвержден с помощью радикальной ловушки TEMPO (рис. 23). В присутствии 3.5 экв. данного реагента реакция полностью подавляется. Аддукт с TEMPO был зафиксирован с помощью масс-спектрометрии HRMS.



**Рисунок 23.** Подавление реакции в присутствии радикальной ловушки TEMPO.

Предложенный механизм реакции, основанный на проведенных контрольных экспериментах, а также данных литературы [125], представлен на рисунке 24.



**Рисунок 24.** Предполагаемый механизм реакции Ni/фоторедокс-катализируемого сочетания арилгалогенидов с арилсульфинатами натрия.

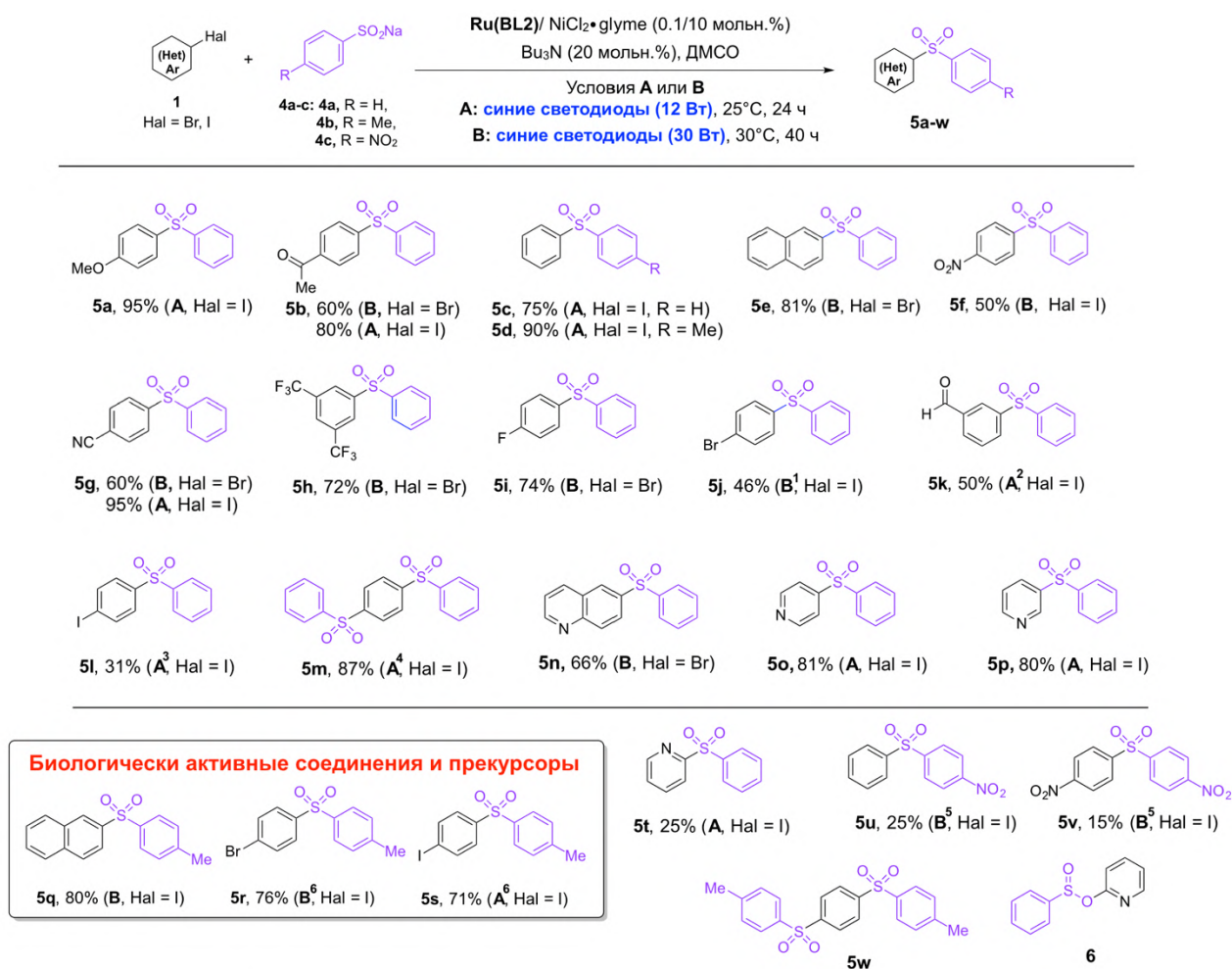
Фотокатализатор (PC) при облучении переходит в возбужденное состояние, в результате восстановительного тушения происходит окисление жертвенного амина или фенолсульфината, что приводит к образованию активного восстановителя PC<sup>-</sup>, который восстанавливает никель до низковалентного состояния, активного в каталитическом цикле.

Мы предполагаем, что роль амина на этом этапе запуска реакции является ключевой, поскольку реакция с дуальной каталитической системой не происходит без этой добавки. Тем не менее, фенилсульфинат натрия также выполняет роль активного восстановителя для тушения возбужденного состояния фотокатализатора [125]. В результате этого взаимодействия образуется фенилсульфонильный радикал – ключевой интермедиат реакции. Эта частица присоединяется к никелевому комплексу на ранних этапах цикла. Далее цикл кросс-сочетания является классическим: окислительное присоединение арилгалогенида с образованием комплекса Ni(III), который подвергается восстановительному элиминированию с образованием продукта и комплекса Ni(I). Регенерация активных форм никеля в катализе также происходит в результате фотовосстановления (реакция останавливается в темноте).

Ранее в литературе было высказано предположение, что амин также может выполнять роль «медиатора», связывающего фотокаталитический цикл и цикл кросс-сочетания, обратимо переходя в окисленную форму  $\text{Bu}_3\text{N}^{+\bullet}$  [125]. Данное предположение подтверждает найденный нами факт, что добавка амина способствует ускорению (в случае  $\text{Bu}_3\text{N}$ ) или замедлению (в случае  $\text{Et}_3\text{N}$ ) реакции в присутствии гибридным катализатором **Ru(BL2)**. Отметим, что система **Ru(BL2)/[Ni]** способна самостоятельно генерировать Ni(0) и в отсутствие амина.

Гибридный фотокатализатор **Ru(BL2)** был использован в условиях сниженной загрузки (0.1 мольн.%) для синтеза широкой библиотеки диарилсульфонов (рис. 25). При введении арилйодидов в реакцию наблюдались высокие и отличные выходы продуктов (**5a–c**, **5g**, **5m**). Также для данной реакции впервые было показано, что увеличение мощности облучения (от 12 Вт до 30 Вт) позволяет вводить в сочетание менее активные, но более доступные арилбромиды. Благодаря высокой селективности реакции, даже в случае малоактивных субстратов можно достичь полной конверсии в целевые продукты при увеличении времени и/или мощности облучения.

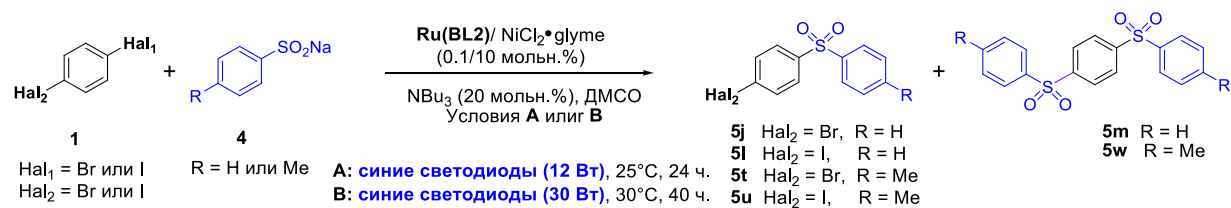
Метод совместим с наличием функциональных групп в исходных арилгалогенидах, таких как  $-\text{CN}$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{H}$ ,  $-\text{Ac}$ ,  $-\text{NO}_2$ . Однако в последнем случае наблюдается снижение конверсии, что компенсируется увеличением времени облучения (**5f**, рис. 25). Наличие нитрогруппы в исходном арилсульфинате натрия или в составе обоих исходных реагентов резко замедляет реакцию и выходы соединений **5u** и **5v** за 96 часов облучения при повышенной мощности 30 Вт составили 25% и 15% соответственно (рис. 25).



**Рисунок 25.** Синтез диарилсульфонов в присутствии каталитической системы **Ru(BL2)/[Ni]**.  
<sup>1</sup> Время реакции 24 ч. <sup>2</sup> Время реакции 40 ч. <sup>3</sup> 1.5 эквив. PhSO<sub>2</sub>Na. <sup>4</sup> 4 экв. PhSO<sub>2</sub>Na. <sup>4</sup> 4 экв. PhSO<sub>2</sub>Na. <sup>5</sup> Время реакции 96 ч, выходы определены по ЯМР реакционных смесей. <sup>6</sup> 1.5 экв. p-TolSO<sub>2</sub>Na.

При сульфониловании азотсодержащих гетероарилгалогенидов (**5n–p**, рис. 25) наблюдались хорошие и даже отличные выходы. Исключение составил 2-бромпиридин, с которым основным продуктом реакции оказался эфир фелилсульфиновой кислоты **6** (выход 60%). Однако продукт **5t** также был получен в этих условиях (25%) (рис. 25). Найденная хемодивергентность в данной реакции будет подробно обсуждена отдельно.

Синтезировать соединения **5j** и **5l** удалось лишь с выходами 46% и 31%, соответственно. Наряду с целевыми соединениями образовывался побочный триарилдисульфид **5m** из-за высокой активности этих галогендиарилсульфонов в этой реакции (рис. 25). В ходе оптимизации условий синтеза моногалогензамещенных диарилсульфонов варьировали такие параметры, как соотношение исходных реагентов, мощность облучения и время реакции (табл. 11).

**Таблица 11.** Сульфонилирование дигалогенаренов под действием видимого света.

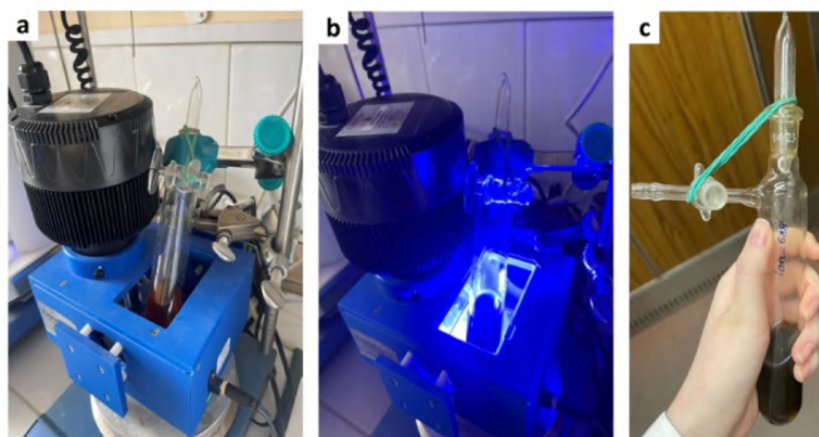
Опыт	R	Hal <sub>1</sub>	Hal <sub>2</sub>	1/4 (экв.)	Условия	Время, ч	Конверсия <sup>1</sup> , %	Продукт (выход, %) <sup>1</sup>
1	H	Br	Br	2	<b>В</b>	24	38	<b>5j</b> (36); <b>5m</b> (2)
2	H	I	Br	2	<b>А</b>	24	47	<b>5j</b> (40); <b>5m</b> (7)
3	H	I	Br	2	<b>А</b>	40	60	<b>5j</b> (42); <b>5m</b> (18)
4	H	I	Br	1.3	<b>В</b>	24	60	<b>5j</b> (46) <sup>2</sup> ; <b>5m</b> (20)
5	H	I	I	1.5	<b>В</b>	24	81 <sup>3</sup>	<b>5l</b> (31) <sup>2</sup> ; <b>5m</b> (25)
6	H	I	I	4	<b>А</b>	24	87	<b>5m</b> (87) <sup>2</sup>
7	Me	I	I	2	<b>А</b>	24	58	<b>5s</b> (42); <b>5w</b> (16)
8	Me	I	I	1	<b>А</b>	24	41	<b>5s</b> (38); <b>5w</b> (12)
9	Me	I	I	1	<b>А</b>	40	85	<b>5s</b> (71) <sup>2</sup> ; <b>5w</b> (28)
10	Me	Br	Br	2	<b>В</b>	24	40	<b>5r</b> (30); <b>5w</b> (10)
11	Me	I	Br	1.3	<b>В</b>	24	55	<b>5r</b> (42); <b>5w</b> (20)
12	Me	I	Br	1	<b>В</b>	40	87	<b>5r</b> (76) <sup>2</sup> ; <b>5w</b> (22)

**Условия реакции:** дигалогенбензол (0.2 ммоль), арилсульфинат натрия (0.2–0.8 ммоль), **Ru(BL2)** (0.1 мольн.%), NiCl<sub>2</sub>·glyme (10 мольн.%), NBu<sub>3</sub> (20 мольн.%), дегазированный ДМСО (1 мл), атмосфера аргона. **Условия А:** синие светодиоды 12 Вт, 25°C; **Условия Б:** синие светодиоды 30 Вт, 30°C. <sup>1</sup> определены по спектрам <sup>1</sup>H реакционной смеси; <sup>2</sup> препаративный выход, <sup>3</sup> наблюдалось образование неидентифицированного побочного продукта с выходом 30%.

Оптимальные условия синтеза соединений **5j**, **5l** (оп. 1–6, табл. 11) и **5r**, **5s** (оп. 7–12, табл. 11) оказались разными. За сутки облучения при использовании 1.3–1.5 экв. фенилсульфината натрия удовлетворительные выходы были получены для соединений **5j** и **5l** (оп. 4,5, табл. 11). Соответствующий триарилдисульфон **5l** получен с выходом близким к количественному при использовании 4 экв. исходного PhSO<sub>2</sub>Na (рис. 25, оп. 6, табл. 11). Соединения **5r** и **5s** были получены с хорошими выходами и удовлетворительной селективностью при эквимольном соотношении реагентов при более длительном времени облучения (рис. 25, оп. 9,12, табл. 11).

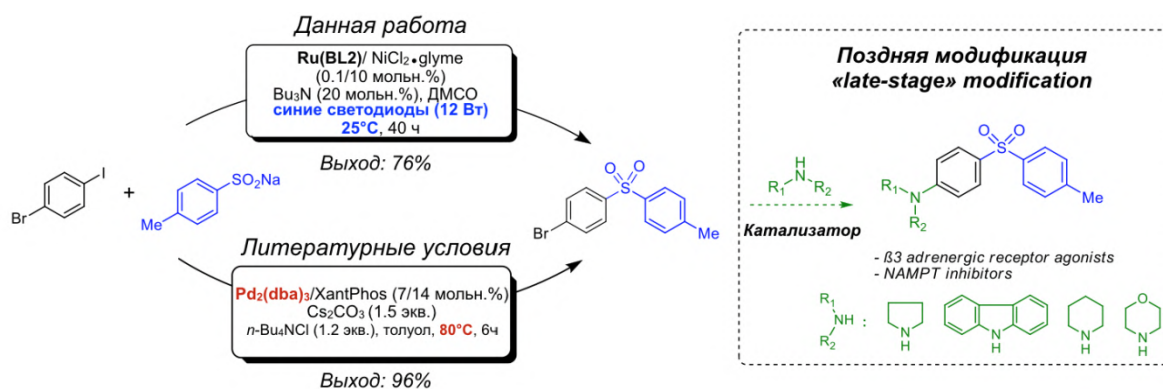
Отметим, что полученное соединение **5q** является ингибитором FabH белка *Escherichia coli* [105]. Оно было получено с отличным выходом 80% (рис. 25). Соединения **5r** и **5s** являются прекурсорами агониста β-адренорецептора [118]. Предшественники 1-(4-тозилфенил)пиперидина были получены из 1-бром-4-йодбензола и 1,4-дийодбензола соответственно (табл. 11). Увеличить выход данных соединений не удалось, ввиду протекания побочного процесса образования **5w** в обоих случаях.

Стоит отметить, что реакция отлично масштабируется до граммовых количеств без изменения техники облучения. Модельное соединение **5a** было получено с выходом 94% (рис. 26).



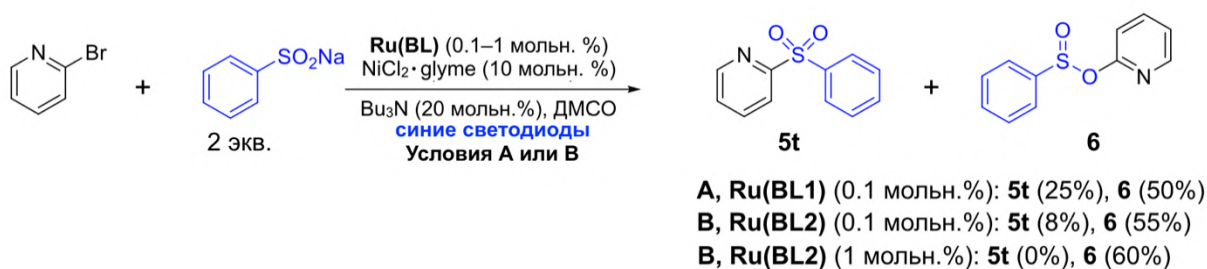
**Рисунок 26.** Масштабирование в синтезе соединения **5a** до 1 г.

Соединение **5r** ранее получали по реакции Pd-катализируемого сочетания, при повышенной температуре (рис. 27) [118]. Предложенный фотокаталитический метод синтеза в присутствии предложенного нами гибридного фотокатализатора является менее энергетически затратным. Дальнейшая функционализация соединений типа **5r** аминами различной природы приводит к большому семейству лекарств и биологически активных соединений.



**Рисунок 27.** Сравнение условий Pd- и Ni/фоторедокс-катализируемых реакций для синтеза **5r** и варианты его поздней модификации.

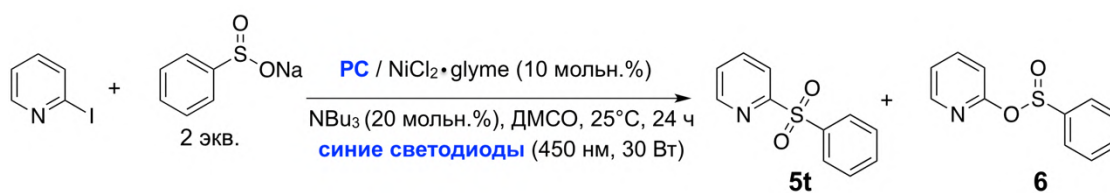
Реакция Ni/фоторедокс-сульфонилирования (по одному реакционному центру) характеризуется высокой селективностью выхода диарилсульфона. Как отмечено выше, побочные продукты наблюдались только в случае 2-галогенпиридинов: наравне с целевым продуктом **5t** образовывался продукт C–O-сочетания **6** (рис. 25). Установлено, что соединение **6** является преобладающим продуктом в случае использования фотокатализаторов гибридного типа **Ru(BL1)** и **Ru(BL2)** (рис. 28). Поэтому дополнительное изучение наблюдаемой хемодивергентности было проведено в присутствии фотокатализаторов различной природы, с целью селективного получения каждого изомера **5t** и **6**.



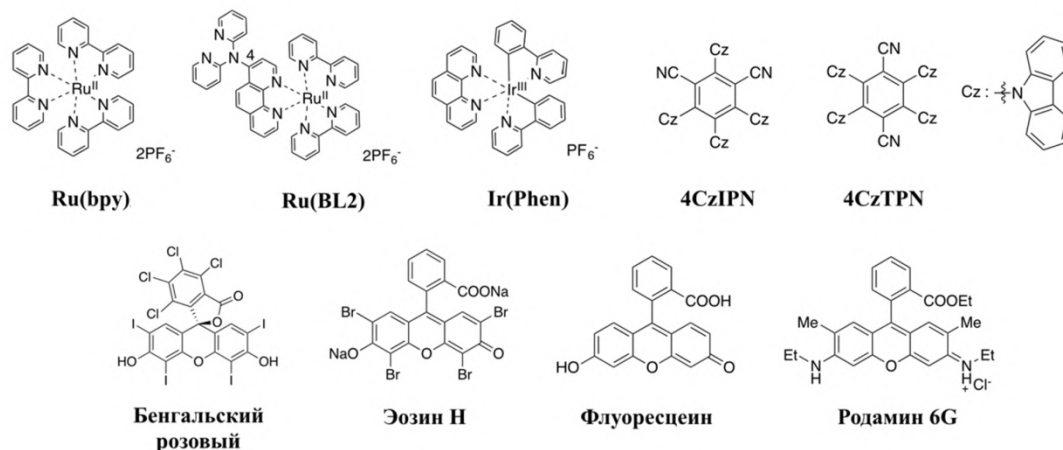
**Рисунок 28.** Сульфонилирование 2-бромпиридина. **Условия реакции:** 2-бромпиридин (0.2 ммоль), фенилсульфинат натрия (0.4 ммоль), РС, NiCl<sub>2</sub>·glyme (10 мольн.%), NBu<sub>3</sub> (20 мольн.%), дегазированный ДМСО (1 мл), атмосфера аргона. **Условия А:** 12 Вт, синие светодиоды, r.t., 24 ч; **Условия В:** 30 Вт, синие светодиоды, 30 °С, 40 ч. Указаны препаративные выходы.

В качестве исходного гетарилгалогенида для исследования превращений использовали более активный 2-йодпиридин, результаты приведены в таблице 12. Иридиевый комплекс **Ir(Phen)** при небольшой загрузке (0.1 мольн.%), позволяет получить диарилсульфон **5t** (56%) в качестве основного продукта, однако наблюдается и образование эфира **6** (15%) (оп. 1, табл. 12). Замена этого фотокатализатора на рутениевый комплекс **Ru(bpy)** так же обеспечивает образование сульфона **5t** (40%), как основного продукта, однако количество диарилсульфината **6** возрастает до 28% (оп. 2, табл. 12). Полностью обратить направление процесса в сторону образования эфира **6** удастся, если использовать гибридный фотокатализатор **Ru(BL2)** (также как и в случае 2-бромпиридина) (оп. 3, табл. 12). В этом случае образуется только диарилсульфинат **6** (52%) за 24 часа облучения, а побочные продукты в реакционной смеси не наблюдаются. Выход продукта может быть увеличен при более длительном облучении без потери селективности (рис. 28). В качестве фотокатализаторов в данной реакции были исследованы и органические соединения (оп. 4–9, табл. 12).

**Таблица 12.** Сочетание 2-йодпиридина и фенолсульфината натрия в условиях Ni/фоторедокс катализа.



Опыт	Фотокатализатор (PC) (мольн. %)	Конверсия 2-йодпиридина, %	Выход <sup>1</sup> , %	
			5t	6
1	<b>Ir(Phen)</b> (0.1)	75	56 <sup>2</sup>	15
2	<b>Ru(bpy)</b> (0.1)	70	40	28
3	<b>Ru(BL2)</b> (0.1)	60	–	60 (52) <sup>2</sup>
4	Бенгальский розовый (5)	20	20	–
5	Родамин 6Ж (5)	16	16	–
6	Флуоресцеин (5)	46	21	9
7	Эозин Н (5)	42	21	8
8	<b>4CzIPN</b> (5)	85	45	30
9	<b>4CzTPN</b> (5)	85	42	20
10	без PC	<5	–	–
11	без PC и без NiCl <sub>2</sub> ·glyme	0	–	–



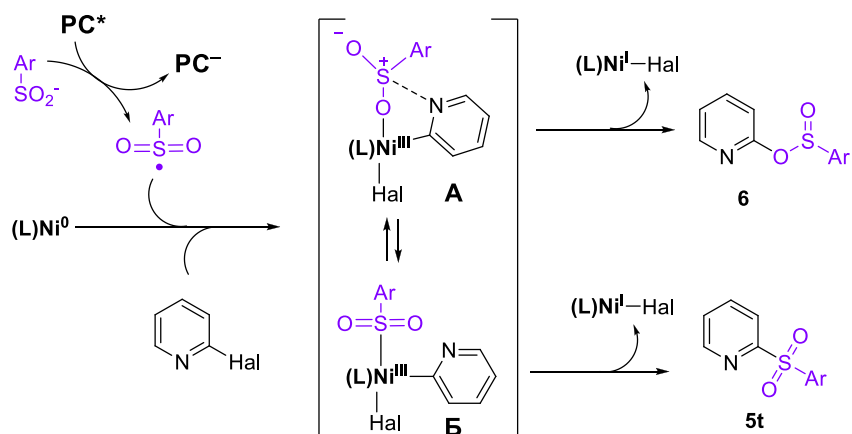
<sup>1</sup> Выходы определены по спектрам ЯМР <sup>1</sup>H реакционной смеси, <sup>2</sup> препаративный выход.

В случае органических красителей реакция идет значительно медленнее, чем при использовании Ru(II)- или Ir(III)-фотокатализаторов. Бенгальский розовый и Родамин 6Ж показали высокую селективность образования сульфона **5t**, но конверсия исходного 2-йодпиридина не превысила 20% (оп. 4,5, табл. 12). Флуоресцеин и Эозин Н проявили себя схожим образом. В сравнении с предыдущей парой фотокатализаторов они показали более высокую конверсию 2-йодпиридина: 46% (в случае флуоресцеина) и 42% (в случае эозина Н), но выходы сульфона **5t** также оказались невелики (21%). При этом также наблюдалось

образование эфира **6**: 9% (в случае флуоресцеина) и 8% (в случае эозина Н) (оп. 6,7, табл. 12). Известные цианареновые органофотокатализаторы **4CzIPN** и **4CzTPN**, хотя и обеспечили самую высокую конверсию 2-йодпиридина (85%), но реакция оказалась неселективной (оп. 8,9, табл. 12). В этих случаях также наблюдалось образование неидентифицируемой примеси. Подводя итог использования органофотокатализаторов для данной реакции, можно выделить наиболее перспективные для дальнейшего изучения. Например, Бенгальский розовый и Родамин 6Ж, при дальнейшей оптимизации условий реакции (увеличение загрузки РС, увеличение времени облучения), могут быть использованы для селективного получения сульфона **5t**.

Проведенные контрольные эксперименты показали, что СО-сочетание, приводящее к эфиру **6**, происходит в условиях Ni/фоторедокс-катализа, так как ни один из продуктов не наблюдался ни в отсутствие только фотокатализатора (РС), ни в отсутствие обоих катализаторов (РС и NiCl<sub>2</sub>•glyme) (оп. 10,11, табл. 12). Хотя известно, что фенилсульфинат-анион способен вступать в реакции нуклеофильного замещения по О-центру [118], в исследуемых условиях соединение **6** не является продуктом этой реакции.

Возможный механизм образования двух продуктов представлен на рисунке 29. Амбидентный характер сульфидат-аниона позволяет предположить, что образование изомеров **6** и **5t** происходит в результате восстановительного элиминирования из интермедиатов **А** и **Б**, соответственно. Причем промежуточный комплекс **А** может стабилизироваться за счет координации N→S (подтверждено предварительными DFT-расчетами). Возможно, этот факт позволил получить продукт СО-сочетания **6** именно в случае 2-галогенпиридина.



**Рисунок 29.** Возможный механизм образования изомерных продуктов при реакции 2-галогенпиридинов с арилсульфинатами натрия в условиях Ni/фоторедокс-катализа.

Можно предположить, что влияние природы фотокатализатора проявляется в различной скорости окисления исходного сульфидат-аниона. Если фотокатализатор обеспечивает эффективное окисление фенилсульфината натрия в PhSO<sub>2</sub>•, то это приводит к

присоединению  $(L)Ni-S(O_2)$ , с последующим образованием **5t**. Напротив, медленная генерация  $PhSO_2\bullet$  способствует установлению равновесия между комплексами **A** и **B**, в результате которого образуется стабилизированный интермедиат **A** со связью  $Ni-OS(O)$ , что приводит к продукту **6** (рис. 29). Арилирование арилсульфинатов натрия по O-центру известно в литературе только в качестве побочного процесса в условиях металлокомплексного катализа, при использовании комплексов палладия (с фосфиновыми лигандами, при температуре  $80^\circ C$ ) [118], эти продукты образуются с выходами 5–9%. Мы впервые показали, что фотокатализ позволяет получить каждый изомер с высокой селективностью с помощью реакции 2-йодпиридина с фенилсульфинатом натрия. Кроме того, стабилизация интермедиата, содержащего связь  $Ni-O$ , в результате предполагаемой внутримолекулярной связи  $N \rightarrow S$ , может носить общий характер и требует дальнейшего исследования на примере других 2-галогензамещенных азотсодержащих гетероциклов.

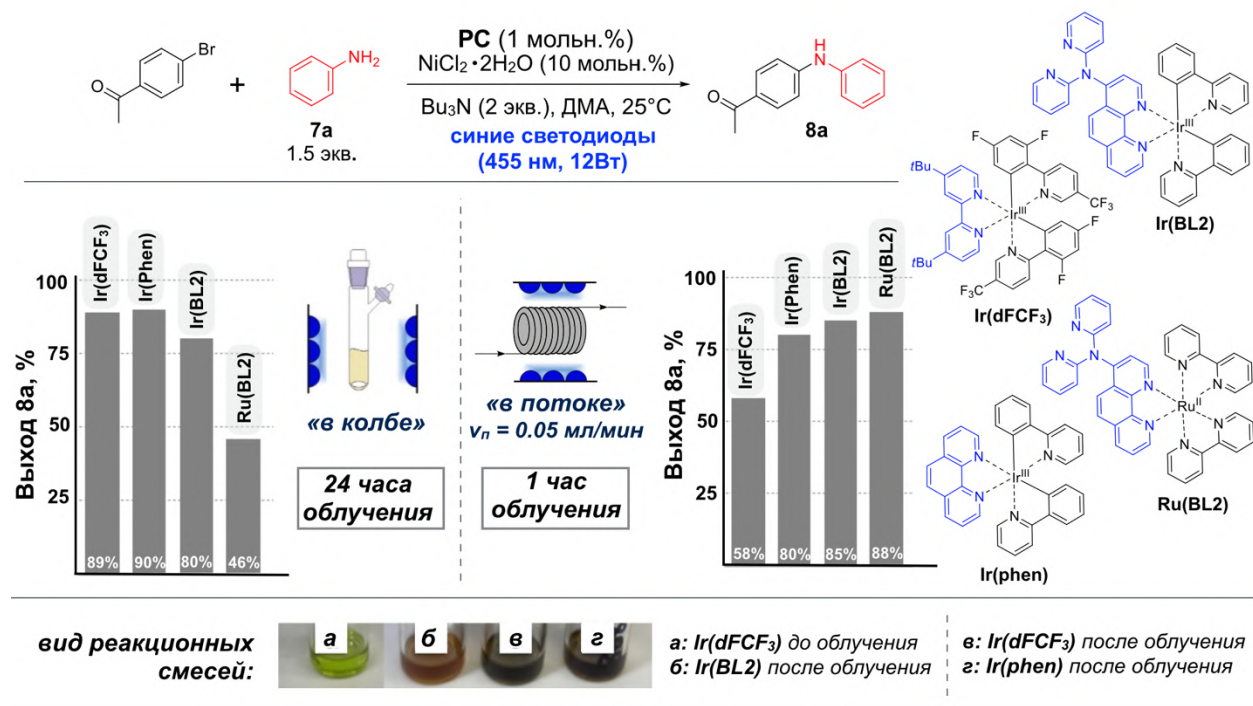
Таким образом, разработанные гибридные фотокатализаторы **Ru(BL)** и **Ir(BL2)** в реакции  $Ni$ /фоторедокс-катализируемого сульфонирования арилгалогенидов превосходят по активности известные в литературе дуальные системы. Их использование позволяет значительно снизить загрузку фотокатализатора на основе рутениевого комплекса в данной реакции. Фотокаталитический метод синтеза диарилсульфонов является перспективной альтернативой более дорогому подходу на основе  $Pd$ -катализа, поскольку позволяет использовать более дешевые металлы и проводить реакцию при комнатной температуре.

### 3.6. Исследование фотокаталитической активности комплексов **Ru(II)** и **Ir(III)** в $Ni$ /фоторедокс-катализируемом аминировании арилгалогенидов <sup>6</sup>

Гибридные фотокатализаторы **Ru(BL2)**, **Ir(BL2)** и **(dFCF<sub>3</sub>)Ir(BL2)** были исследованы в  $Ni$ -катализируемом аминировании арилгалогенидов под действием видимого света. Реакция образования связи  $C(sp^2)-N$  является важным методом синтеза биологически активных соединений и лекарств [102]. Примерно треть всех известных фармацевтически значимых молекул содержит ариламиновый фрагмент. Важным аспектом синтеза таких соединений является масштабирование. В фотокатализе проблема масштабирования решается использованием проточных реакторов, поскольку они обеспечивают сокращение оптического пути и более эффективное поглощение света [53].

<sup>6</sup> При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации автора, в которых, согласно «Положению о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», отражены основные результаты, положения и выводы исследования: **Ionova V.A.**, Ermakova E.V., Zazerin K. S., Abel A.S., Korshunov V.M., Taydakov I.V., Roznyatovsky V.A., Averin A.D., Beletskaya I.P. *Molecular Hybrid Catalysts in Ni/Photoredox C–N Coupling: Comparison of “in Batch” and “in Flow” Irradiation Techniques* // *ChemCatChem* – 2025. – Vol. 17, № 20. – P. e00964. EDN: CEXJKY. Импакт-фактор 3.9 (JIF). Объем 0,625 п.л. *Личный вклад автора – выполнение экспериментов, анализ данных, концептуализация и написание текста статьи.*

Гибридные катализаторы, а также дуальные системы (**Ir(dFCF<sub>3</sub>)/dtbbpy/[Ni]** и **Ir(Phen)/[Ni]**), тестировались при использовании двух техник облучения: «в колбе» и «в потоке» (рис. 30). В качестве источника никеля использовали NiCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. В качестве основания и жертвенного амина для восстановления никеля на начальном этапе реакции использовали трибутиламин. Реакцию проводили в сухом ДМА. При облучении смеси «в колбе» потребовалось 20 часов для достижения полной конверсии, при облучении «в потоке» необходимое время реакции сокращается до 1 часа.



**Рисунок 30.** Сравнение активности гибридных и дуальных фотокаталитических систем при облучении «в колбе» и «в потоке». Выходы определены по ЯМР реакционных смесей.





Реакция показала удивительные результаты именно при использовании проточного реактора. Обнаружено, что относительная каталитическая активность исследуемых систем не сохраняется при изменении техники облучения (от «в колбе» к «в потоке»). Эффективность фотокатализаторов, в терминах выхода продукта реакции, при облучении «в колбе» отражает следующий ряд: **Ir(Phen)** (90%)  $\approx$  **Ir(dFCF<sub>3</sub>)** (89%) > **Ir(BL2)** (80%) > **Ru(BL2)** (46%), который полностью инвертируется при использовании проточной техники облучения: **Ru(BL2)** (88%) > **Ir(BL2)** (85%) > **Ir(Phen)** (80%) > **Ir(dFCF<sub>3</sub>)** (58%) (рис. 30).

Вид реакционных смесей сразу после реакции свидетельствует об образовании никелевой черни в результате Оствальдовского созревания. Образование черни можно наблюдать невооруженным глазом (рис. 30). Так, каталитическая система **Ir(dFCF<sub>3</sub>)/[Ni]**, наиболее активная «в колбе», оказалась значительно менее эффективной «в потоке», поскольку приводила к чрезмерному восстановлению никеля в его неактивные формы (наночастицы или чернь). Стоит отметить, что в случае системы **Ir(BL2)/[Ni]** потемнение смеси также происходит, но заметно медленнее. Наконец, система **Ru(BL2)/[Ni]**, которая

была малоактивной при облучении в стационарном реакторе, проявила максимальную эффективность среди тестируемых систем «в потоке».

Мы полагаем, что этот результат обусловлен сложным балансом между скоростью восстановления Ni-комплексов и их реакцией с арилгалогенидом и амином. Деактивация каталитической системы сопровождалась изменением цвета реакционной смеси с зеленого на темно-коричневый (оп. 1–4, табл. 13).

**Таблица 13.** Эффект лиганда и добавки алифатического амина в модельной реакции аминирования «в потоке».

Опыт	Вид реакционных смесей до (слева) и сразу после реакции (справа)	PC (мольн.%) / L (мольн.%)	Основание	Выход <sup>1</sup> , %
1		<b>Ir(dFCF<sub>3</sub>)</b> (1) / –	Bu <sub>3</sub> N	71
2		<b>Ir(dFCF<sub>3</sub>)</b> (1) / dtbbpy <sup>2</sup> (10)	Et <sub>3</sub> N	58
3		<b>Ir(dFCF<sub>3</sub>)</b> (0.5) / dtbbpy <sup>2</sup> (10)	Et <sub>3</sub> N	39
4		<b>Ir(dFCF<sub>3</sub>)</b> (1) / dtbbpy <sup>2</sup> (10)	Bu <sub>3</sub> N	36

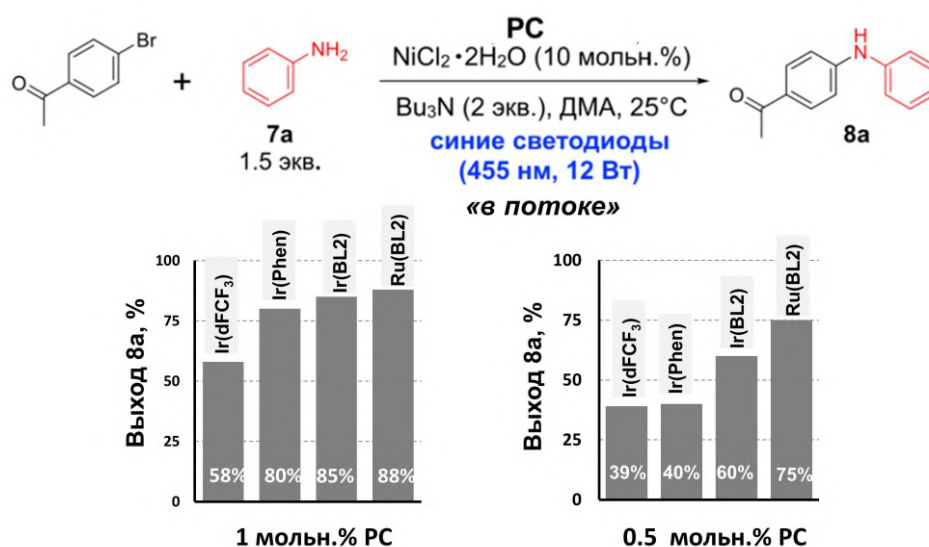
**Условия реакции:** *n*-бромацетофенон (0.1 ммоль), анилин (1.5 экв.), фотокатализатор, NiCl<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O, лиганд (при необходимости), основание (2 экв.), диметилацетамид (ДМА) (0.5 мл),  $v(\text{потока}) = 0.05$  мл/мин (время облучения 60 мин), атмосфера аргона, комнатная температура.

<sup>1</sup> Выходы определены по ЯМР <sup>1</sup>H реакционных смесей с добавлением внутреннего стандарта (метилового эфира 3,5-динитробензойной кислоты); <sup>2</sup> 4,4'-ди-*трет*-бутил-2,2'-бипиридин (dtbbpy) (10 мольн.%) использовали в качестве лиганда в соответствии с литературными условиями реакции [130].

Данные наблюдения можно рассматривать как подтверждение образования низкоактивных наночастиц никеля из-за Оствальдовского созревания. Быстрое восстановление Ni(II) до наночастиц никеля и никелевой черни дезактивирует каталитическую систему, что недавно было отмечено в литературе [142]. Восстановление Ni(II) до Ni(0) или Ni(I) фотокатализатором является одной из наиболее важных стадий и зависит от различных факторов. На этот процесс влияют как природа фотокатализатора (редокс-потенциалы, времена жизни, коэффициенты поглощения и т.д.), так и условия реакции (концентрация фотокатализатора, интенсивность и длина волны облучения, конструкция фотореактора). Известная проблема взаимосвязи между активностью

катализатора и эффективностью каталитической системы в случае металлофоторедокс-катализа предстает в новом свете при переходе от методики облучения «в колбе» к «в потоке». Повышение эффективности облучения за счет проведения реакции «в потоке» в присутствии Ir-фотокатализаторов приводит к чрезмерному восстановлению никеля с последующей дезактивацией каталитической системы. Однако в присутствии менее активного фотокатализатора **Ru(BL2)** в потоке скорость восстановления никеля соответствует скорости реакции.

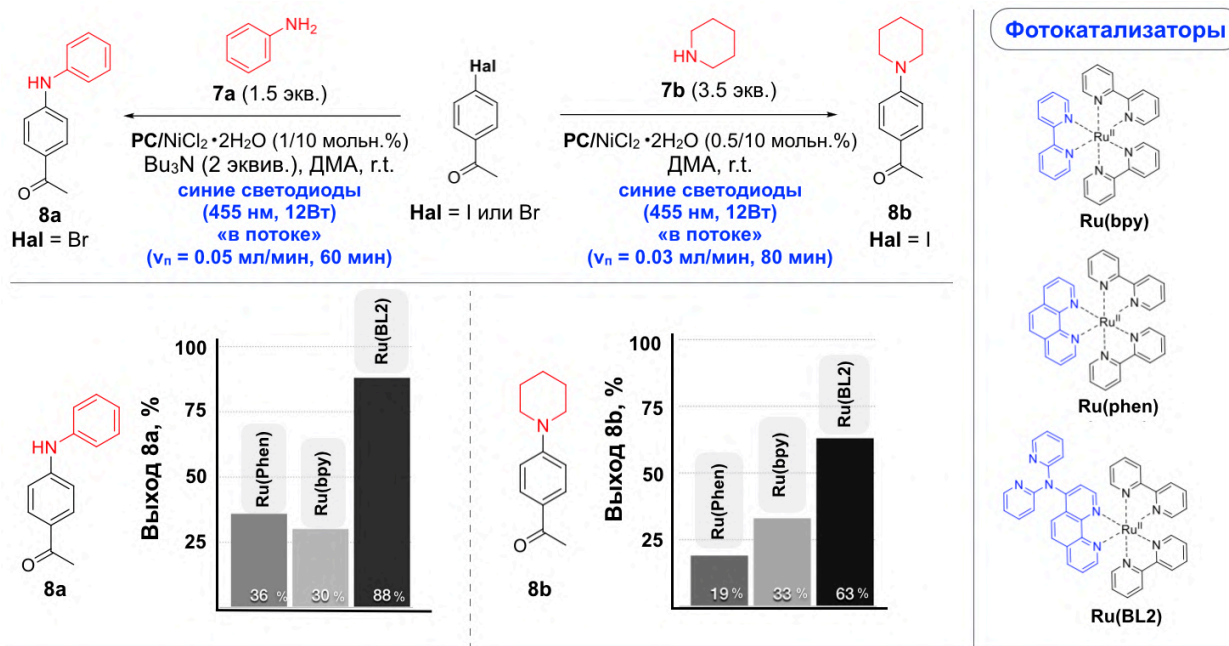
Использование пониженных нагрузок фотокатализатора (0.5 мольн.%) в проточном реакторе приводит к уменьшению образования никелевой черни (оп. 3, табл. 13), но также вызывает снижение скорости реакции во всех случаях (рис. 31).



**Рисунок 31.** Сравнение каталитической активности дуальных и гибридных фотокатализаторов в модельной реакции аминирования «в потоке» при различной нагрузке катализатора. Выходы определены по спектрам ЯМР реакционных смесей.

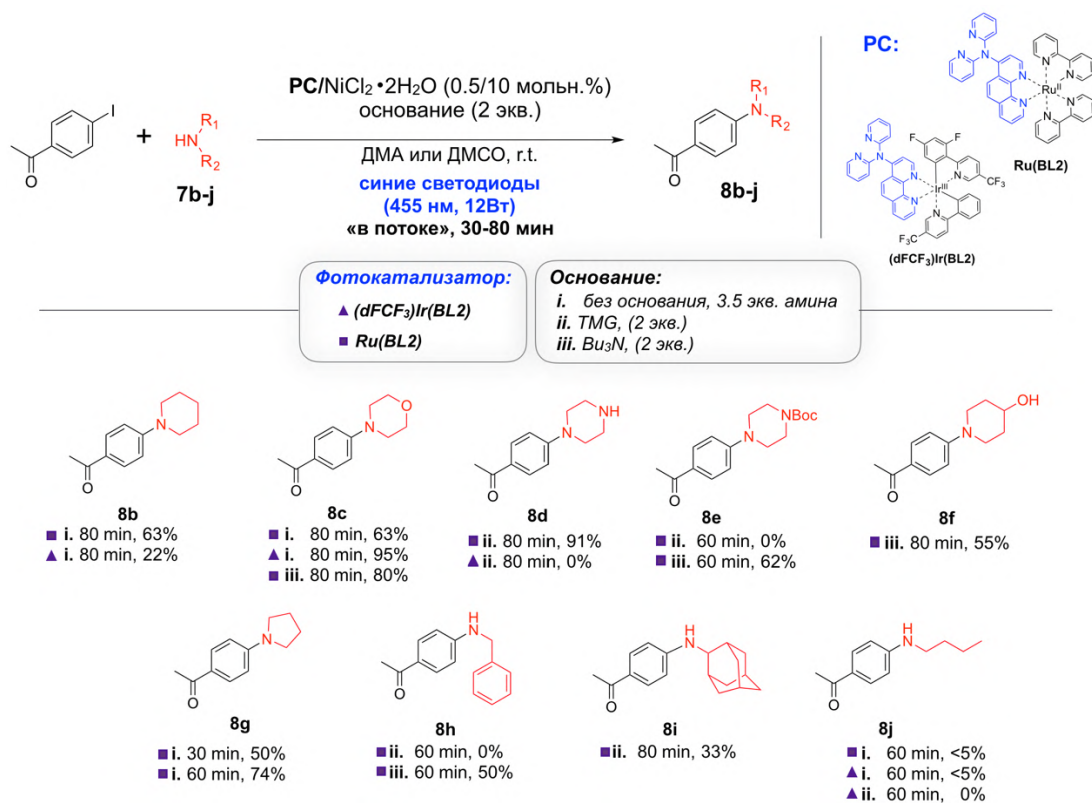
Относительная активность изменилась незначительно: **Ru(BL2)** > **Ir(BL2)** > **Ir(Phen)** ≈ **Ir(dFCF<sub>3</sub>)**, но даже при пониженной нагрузке фотокатализатора гибридный катализатор **Ru(BL2)** по-прежнему демонстрирует наибольшую эффективность. Таким образом, мы впервые показали, что облучение «в потоке» позволяет использовать фотокатализатор, который был менее активен при облучении «в колбе». Всего лишь изменение техники облучения с «в колбе» на «в потоке» позволяет использовать более доступный рутениевый фотокатализатор **Ru(BL2)**, вместо более дорогих систем на основе иридия, что является отрядным результатом с точки зрения экономики процесса.

Важно отметить, что каталитическая система **Ru(BL2)/[Ni]** обеспечивает арилирование как ароматических, так и алифатических аминов. Кроме того, во всех случаях эта гибридная каталитическая система превосходит дуальные референсные системы на основе рутения в 2–3 раза (рис. 32).



**Рисунок 32.** Сравнение гибридной (**Ru(BL2)/[Ni]**) и дуальных (**Ru(bpy)/[Ni]** и **Ru(Phen)/[Ni]**) каталитических систем при облучении смеси «в потоке». Выходы определены по спектрам ЯМР реакционных смесей.

Гибридные катализаторы исследованы в арилировании как алифатических, так и ароматических аминов, поскольку они обладают разной реакционной способностью.

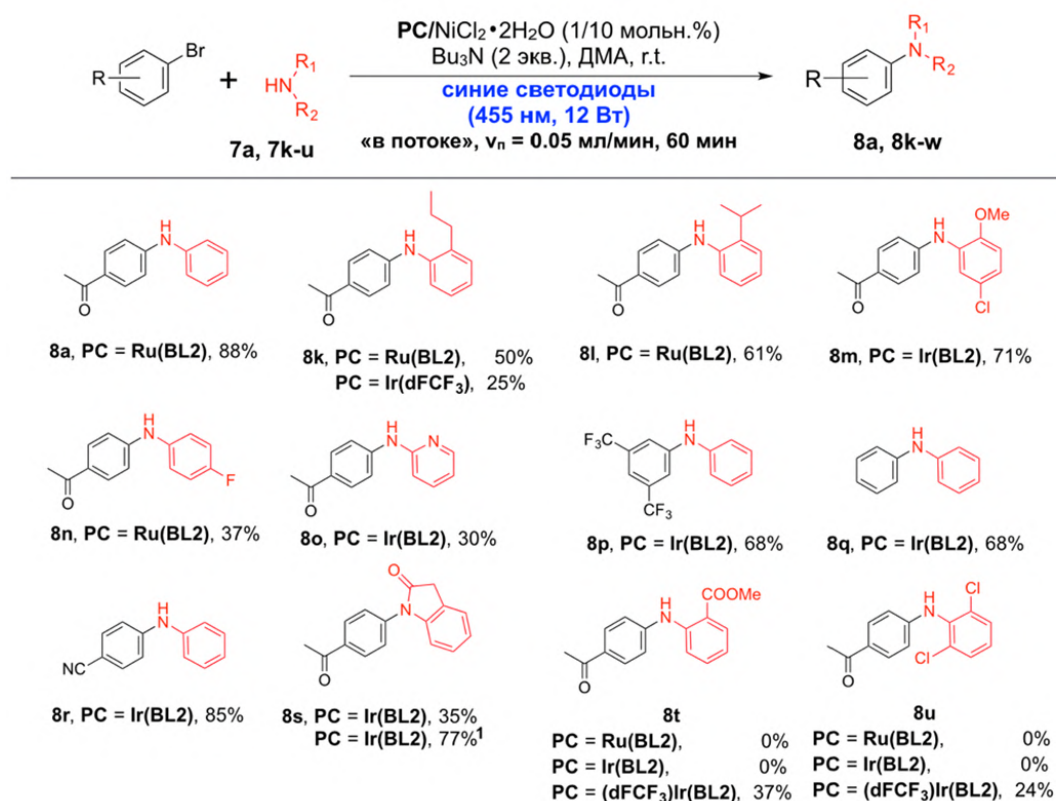


**Рисунок 33.** Ni/фоторедокс-арилрование алифатических аминов в присутствии гибридных фотокатализаторов.

Система **Ru(BL2)/[Ni]** в условиях синтеза «в потоке» успешно катализирует сочетание *n*-йодацетофенона с вторичными алифатическими аминами различного строения, а в ряде

случаев – с первичными алкиламидами (рис. 33). В результате соединения **8b–h** получены с хорошими или отличными выходами (50–91%) в течение 30–80 мин облучения, реакция протекает с высокой селективностью. В отличие от арилирования анилина, в данных реакциях в качестве основания и жертвенного восстановителя выступал алифатический амин, взятый в избытке, однако в отдельных случаях использовались трибутиламин или тетраметилгуанидин (TMG). Трибутиламин обладает более благоприятным редокс-потенциалом для эффективной реализации цикла восстановительного тушения фотокатализатора, чем некоторые вторичные амины, поэтому его использование помогает повысить эффективность реакции (например, в случае морфолина). Однако, в случае бутиламина образование целевого продукта наблюдалось лишь в следовых количествах.

Гибридные каталитические системы **Ir(BL2)/[Ni]** и **Ru(BL2)/[Ni]** исследованы в реакции аминирования различных бромаренов ароматическими аминами в проточном реакторе (рис. 34). В данном случае эти комплексы **Ir(BL2)** и **Ru(BL2)** продемонстрировали схожую эффективность.

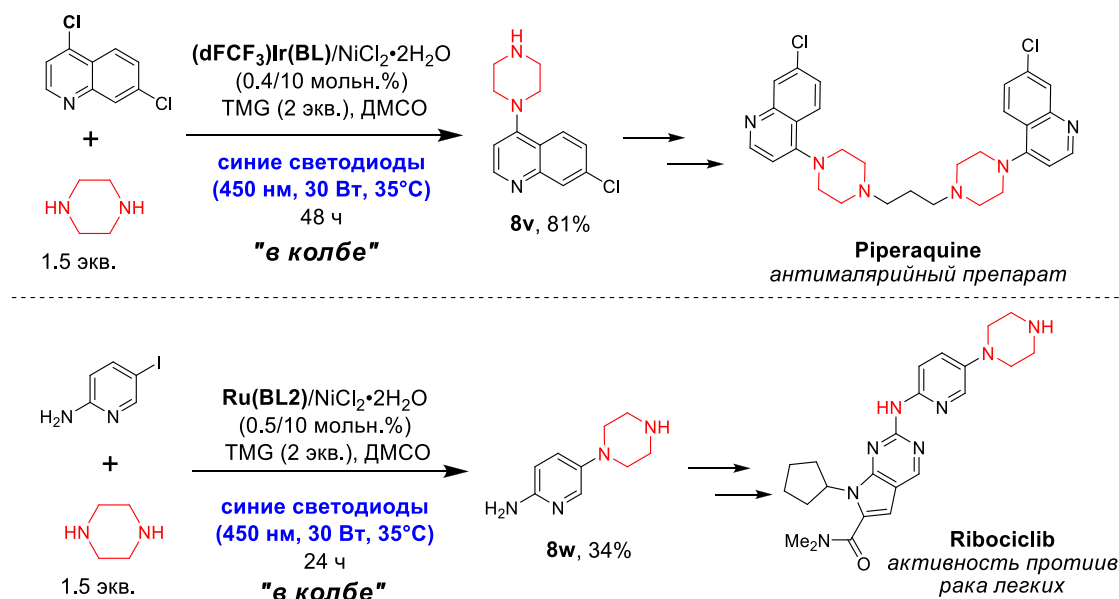


**Рисунок 34.** Ni/фоторедокс-катализируемое аминирование галогенаренов и гетероаренов в присутствии гибридных фотокатализаторов. <sup>1</sup> Реакцию проводили при облучении «в колбе», в течение суток.

Продукты **8a** и **8k–m** были получены с хорошими или высокими выходами (50–88%) после 1 ч облучения. Важно отметить, что гибридная система **Ru(BL2)/[Ni]** обеспечивает арилирование даже стерически затрудненных *орто*-замещенных анилинов (продукты **8k** и **8l**) и превосходит описанную в литературе систему на основе комплекса **Ir(dFCF<sub>3</sub>)**.

Электронодефицитные анилины реагируют значительно медленнее, однако высокая селективность реакции позволяет предположить, что увеличение времени реакции позволит повысить выход.

В некоторых случаях (продукты **8v** и **8w**, рис. 34) синтез проводили при облучении смеси «в колбе», ввиду недостаточной растворимости субстратов. Так, в оптимизированных условиях показана возможность получения синтетических предшественников лекарственных препаратов Piperazine и Ribociclib из 4,7-дихлорхинолина и 5-иодпиридин-2-амина, соответственно.

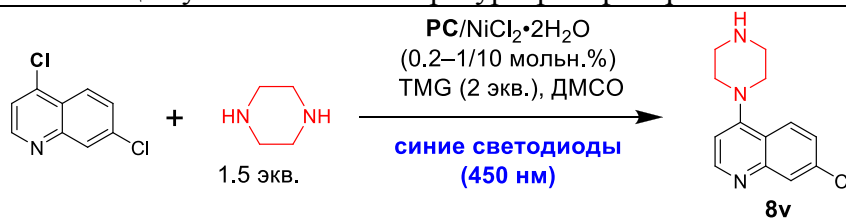


**Рисунок 34.** Ni/фоторедокс-катализируемый синтез предшественников лекарственных препаратов Piperazine и Ribociclib.

Для синтеза соединения **8v** потребовалась оптимизация условий, в ходе которой варьировали следующие параметры: природа каталитической системы (гибридная или дуальная), мощность облучения, температуру и способ облучения («в колбе» или «в потоке») (табл. 14).

Установлено, что получить соединение **8v** удастся с хорошим выходом 81% и высокой селективностью реакции в случае гибридного катализатора  $(dFCF_3)Ir(BL2)$  (оп. 4, табл. 14), тогда как дуальная система на основе иридиевого фотокатализатора или рутениевые фотокатализаторы ей значительно уступают (оп. 1,3,4 табл. 14). При анализе влияния других параметров в присутствии каталитической системы  $(dFCF_3)Ir(BL2)/[Ni]$  показано, что наибольший выход продукта реакции (81%) удастся получить при облучении реакционной смеси «в колбе», с использованием небольшой загрузки фотокатализатора 0.4 мольн.% за 48 часов облучения (оп. 1–3, табл. 14).

Таблица 14. Оптимизация условий синтеза прекурсора Piperagine.



Опыт	PC (мольн.%)	Условия	Техника облучения	Время облучения, ч	Выход <sup>1</sup> , %
1	<b>Ru(bpy)</b> (0.5)	30 Вт, 35°C	«в колбе»	48	44
2	<b>Ru(BL2)</b> (0.5)	30 Вт, 35°C	«в колбе»	48	50
3	<b>Ir(dFCF<sub>3</sub>)</b> (0.5)	30 Вт, 35°C	«в колбе»	48	58
4	<b>(dFCF<sub>3</sub>)Ir(BL)</b> (0.4)	30 Вт, 35°C	«в колбе»	48	81 <sup>2</sup>
5	<b>(dFCF<sub>3</sub>)Ir(BL)</b> (1)	12 Вт, 25°C	«в колбе»	24	26
6	<b>(dFCF<sub>3</sub>)Ir(BL)</b> (0.2)	12 Вт, 25°C	«в колбе»	30	50
7	<b>(dFCF<sub>3</sub>)Ir(BL)</b> (0.4)	12 Вт, 25°C	«в потоке»	4	30
8	<b>(dFCF<sub>3</sub>)Ir(BL)</b> (0.4)	30 Вт, 35°C	«в потоке»	1	20
9	<b>(dFCF<sub>3</sub>)Ir(BL)</b> (0.2)	30 Вт, 35°C	«в потоке»	3	35

**Условия реакции:** 4,7-дихлорхинолин (0.1 ммоль), пиперазин (0.15 ммоль), фотокатализатор (0.2–1 мольн.%),  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ДМСО, без дегазации (0.5 мл), атмосфера аргона.

<sup>1</sup> Выход определен по спектрам ЯМР реакционных смесей с использованием внутреннего стандарт (метилового эфира 3,5-динитробензойной кислоты); <sup>2</sup> препаративный выход после колоночной хроматографии.

Переход к проточному фотореактору не позволяет получить данный продукт за значительно меньшее время реакции (оп. 4–6, табл. 14). В этом случае увеличение мощности облучения также не позволяет увеличить выход продукта сочетания, даже при температуре 35°C (оп. 5,6, табл. 14).

Таким образом, гибридные фотокатализаторы более эффективны, чем известные дуальные системы, в реакции Ni-катализируемого C(sp<sup>2</sup>)-N сочетания при облучении «в потоке». Впервые продемонстрировано, что использование метода облучения «в потоке» может оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на активность фотокаталитической системы, поскольку косвенно влияет на скорость восстановления прекурсора никеля до низковалентных форм никеля, активных в реакции сочетания.

Для подтверждения механизма реакции и более глубокого понимания действия гибридных фотокатализаторов проведена серия контрольных опытов. Контрольные эксперименты были проведены «в потоке» на модельной реакции арилирования анилина, результаты представлены в таблице 15. Реакция между *n*-бромацетофеноном и анилином не протекала ни в темноте, ни без фотокатализатора (оп. 2,3, табл. 15). Замена основания на Et<sub>3</sub>N (более слабый восстановитель) снизила выход **8a** до 40% (оп. 4 табл. 15). Использование  $\text{NiCl}_2 \cdot \text{glyme}$  вместо  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  не повлияло на реакцию (оп. 5 табл. 15). Загрузку фотокатализатора **Ir(BL2)** можно снизить до 0.5 мольн.% без потери выхода **8a** (оп. 6 табл.

15). Соотношение **Ir(BL2)/Ni(II)** 1/5 мольн.% или 1/2 мольн.% могло быть использовано без значительной потери в выходе продукта **8a** (оп. 7,8, табл. 15). Дальнейшее снижение загрузок Ni(II) до 1 мольн.% приводит к снижению каталитической активности гибридной системы (оп. 9, табл. 15). Однако использование соотношения **Ir(BL2)/Ni(II)** 0.5/5 мольн.% приводит к снижению выхода **8a** до 68%, но селективность остается высокой, и выход целевого соединения можно было бы улучшить увеличением времени реакции (оп. 10, табл. 15). При замене гибридного фотокатализатора на лиганд PhNPy<sub>2</sub> реакция не происходит, что доказывает решающую роль дуального катализа (наличия и фотокатализатора, и никеля), а не фотоактивного комплекса никеля с дипиридиламином (оп. 11, табл. 15).

**Таблица 15.** Контрольные эксперименты по арилированию анилина «в потоке».



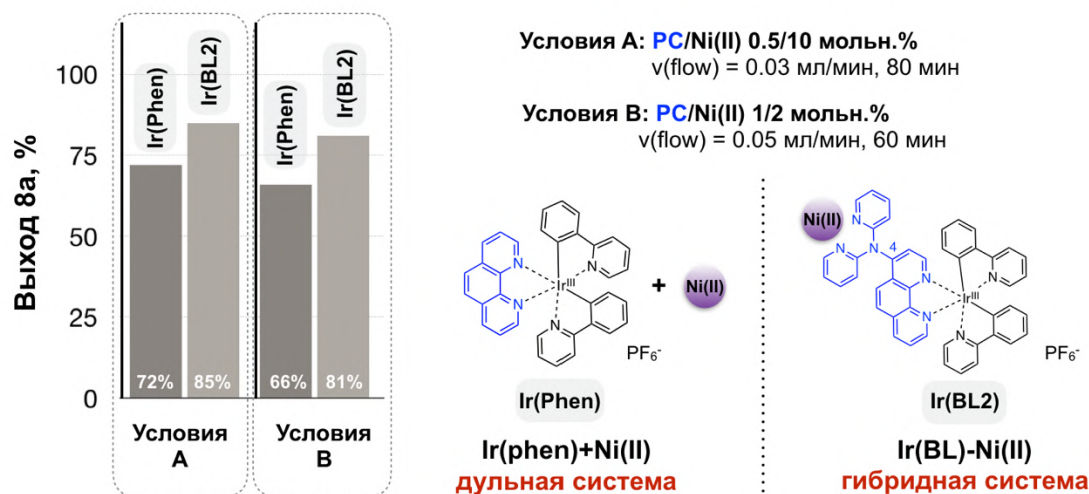
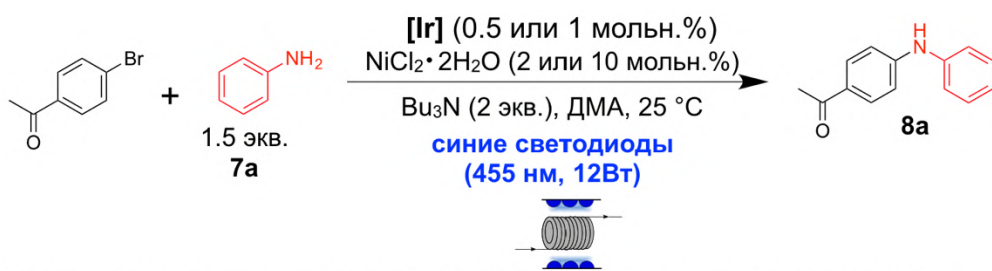
Опыт	Отклонения от оптимизированных условий	Выход <sup>1</sup> , %
1	—	85
2	без <b>Ir(BL2)</b>	0
3	в темноте	0
4	Et <sub>3</sub> N вместо Bu <sub>3</sub> N	40
5	NiCl <sub>2</sub> ·glyme вместо NiCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	85
6 <sup>2</sup>	<b>Ir(BL2)</b> (0.5 мольн.%)	85
7	NiCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O (5 мольн.%)	80
8	NiCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O (2 мольн.%)	81
9	NiCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O (1 мольн.%)	32
10	<b>Ir(BL2)/NiCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O</b> (0.5/5 мольн.%)	68
11	PhNPy <sub>2</sub> вместо <b>Ir(BL2)</b>	0

**Условия реакции:** *n*-бромацетофенон (0.1 ммоль), анилин (1.5 экв.), фотокатализатор, NiCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, лиганд (при необходимости), основание (2 экв.), ДМА (0.5 мл), *v* (поток) = 0.05 мл/мин, время облучения 60 мин, атмосфера аргона, комнатная температура.

<sup>1</sup> Выходы определены по ЯМР <sup>1</sup>H реакционных смесей с добавлением внутреннего стандарта (метилового эфира 3,5-динитробензойной кислоты); наблюдалась высокая селективность реакции;

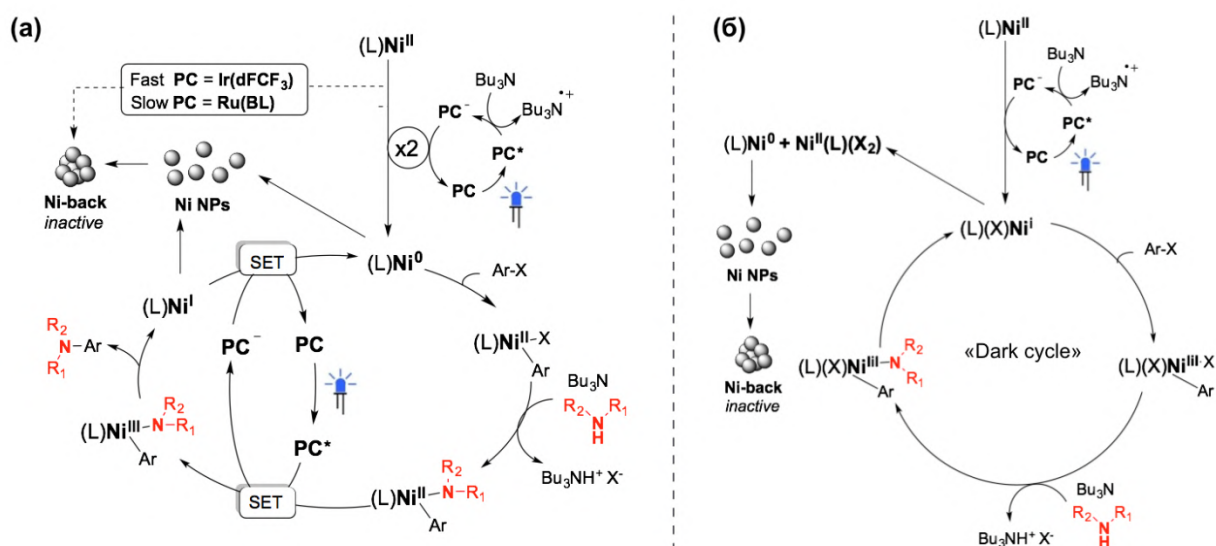
<sup>2</sup> *v* (поток) = 0.03 мл/мин, время облучения 80 мин.

Стоит отметить, что при определенных соотношениях **Ir(BL2)/[Ni]** (0.5/10 и 1/2 мольн.%) активность гибридного катализатора была выше, чем у дуальной каталитической системы на основе **Ir(Phen)** (рис. 35).



**Рисунок 35.** Сравнение активности дуальной и гибридной каталитических систем в модельной реакции арилирования анилина «в потоке».

Механизмы реакции, предполагаемые на основе проведенных экспериментов и литературных данных, изображены на рисунке 36.

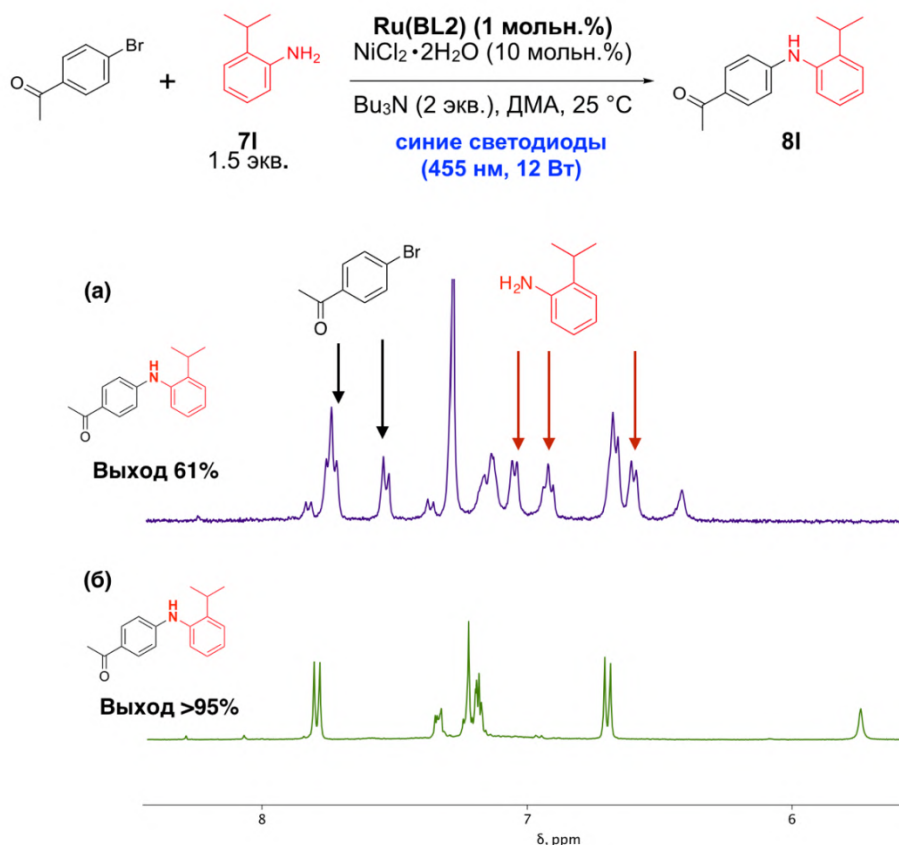


**Рисунок 36.** Возможные механизмы реакции Ni-катализируемого C–N сочетания: **(а)**. Ni(0)/Ni(II)/Ni(III)/Ni(I)-цикл; **(б)** «теневой цикл» Ni(I)/Ni(III).

Важно отметить, что механизм Ni-катализируемого аминирования под действием видимого света все еще является предметом дискуссий. Природа реагирующего амина (или

амида) играет значительную роль в определении последовательности превращений никелевых интермедиатов. Так, сравнительно недавно было показано, что реакция арилирования алифатических аминов протекает через Ni(I/III) «теневого цикла» без участия фотокатализатора [145] (Рис. 36б), а фотокатализатор служит только для генерации каталитически активных комплексов Ni(I). Однако, как показано в другой работе, N-арилирование амидов включает комплексы Ni(0), что приводит к циклу с окислительными состояниями никеля: Ni(0)/Ni(II)/Ni(III)/Ni(I) [144]. Стоит упомянуть, что для различных субстратов и фотокатализаторов предлагались альтернативные механизмы, включающие образование радикалов через окисление амина [131] или перенос энергии между фотокатализатором и никелевым комплексом [136]. Это сильно зависит от природы субстрата и типа фотокатализатора.

Тем не менее, все известные механизмы включают восстановление никеля фотокатализатором на начальной стадии. Если скорость восстановления прекурсора никеля сильно превышает скорость окислительного присоединения, катализ будет неэффективен из-за образования неактивных форм никеля, таких как наночастицы или никелевая чернь (рис. 34 а,б). Это относится ко всем механизмам изучаемого сочетания, известным в литературе [142]. Предложенный нами **Ru(BL2)** оказался высокоэффективным в проточном синтезе. Мы предполагаем, что это связано с тем, что в данных условиях облучения скорость генерации низковалентных форм никеля была сопоставима со скоростью стадии окислительного присоединения арилгалогенида. Каталитическая система **Ru(BL2)/[Ni]** также характеризуется высокой стабильностью. Под действием солнечного света реакция продолжает идти и доходит до полной конверсии в продукт, однако за более длительное время (рис. 37).



**Рисунок 37.** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц, 300 К,  $\text{CDCl}_3$ ), ароматическая область. (а) Проба реакционной смеси арилирования замещенного анилина каталитической системы после часа облучения «в потоке» в присутствии  $\text{Ru}(\text{BL2})/[\text{Ni}]$ ; (б) Проба той же реакционной смеси после 30 дней экспозиции в стеклянной виае на солнечном свете.

Чтобы определить, связано ли увеличение эффективности фотокаталитической системы с влиянием дипиридиламина (dpa) на физикохимические свойства фотокатализатора или с его способностью хелатировать никель, мы сравнили ключевые фотофизические параметры следующих пар  $\text{Ir}(\text{Phen})$ – $\text{Ir}(\text{BL2})$  и  $\text{Ru}(\text{Phen})$ – $\text{Ru}(\text{BL2})$  (рис. 38).

	$\text{Ir}(\text{Phen})$	$\text{Ir}(\text{BL2})$	$\text{Ir}(\text{dFCF}_3)$	$(\text{dFCF}_3)\text{Ir}(\text{BL2})$	$\text{Ru}(\text{Phen})$	$\text{Ru}(\text{BL2})$
$\tau$	707 нс	754 нс	2300 нс	34600 нс	798 нс	1100 нс
$E_{1/2}(\text{PC}/\text{PC}^-)$	-1.37 В	-1.36 В	-1.36 В	-1.26 В	-1.35 В	-1.36 В
$E_{1/2}(\text{PC}^*/\text{PC}^-)$	+0.72 В	+0.71 В	+1.29 В	+1.16 В	+0.71 В	+0.63 В

**Рисунок 38.** Сравнение ключевых фотофизических свойств исследованных фотокатализаторов. Все параметры и условия измерения приведены в таблице 4.

Важно отметить, что замена периферийного лиганда в комплексе на дитопный приводит к увеличению времени жизни возбужденного состояния, что может вести к более высокой

каталитической активности [194]. Гибридный фотокатализатор **Ru(BL2)** имеет более длительное время жизни возбужденного состояния по сравнению с известными рутениевыми системами для сравнения (рис. 38). Время жизни возбужденного состояния **Ir(BL2)** лишь незначительно больше, чем у **Ir(Phen)**. Примечательно, что комплекс **(dFCF<sub>3</sub>)Ir(BL2)**, содержащий фрагмент дра, имеет самое большое время жизни возбужденного состояния (34600 нс) среди изученных фотокатализаторов, что в 15 раз больше, чем у известного фотокатализатора **Ir(dFCF<sub>3</sub>)** (2300 нс) (рис. 38).

Известно, что редокс-потенциалы фотокатализатора в основном и возбужденном состоянии являются ключевыми параметрами, определяющими его эффективность в конкретной реакции [195]. В соответствии с предполагаемым механизмом, в случае Ni/фоторедокс-катализируемого C–N кросс-сочетания важны значения  $E(PC/PC^-)$  и  $E(PC^*/PC^-)$ . Значения  $E(PC/PC^-)$  были практически идентичны, за исключением комплекса **(dFCF<sub>3</sub>)Ir(BL2)** (рис. 38). Это означает, что они обладают схожей способностью восстанавливать комплекс никеля. Однако их значения  $E(PC^*/PC^-)$  значительно различаются. Этот параметр характеризует способность фотокатализатора в возбужденном состоянии окислять жертвенный восстановитель (органическое основание или амин). Как и ожидалось, наиболее эффективными в этом отношении являются **Ir(dFCF<sub>3</sub>)** и **(dFCF<sub>3</sub>)Ir(BL2)**. Введение дипиридиламинового заместителя в лиганд не влияет на этот параметр в случае Ir-комплексов (**Ir(Phen)** и **Ir(BL2)**), и приводит к лишь незначительному снижению этого значения в случае Ru-комплексов (**Ru(Phen)** и **Ru(BL2)**).

На основе полученных данных можно заключить, что Ru-комплексы будут менее эффективны, чем Ir-комплексы, в фотовосстановлении никеля. Когда реакцию проводят «в потоке», эффективность поглощения света возрастает, что приводит к быстрому восстановлению никеля в присутствии иридиевых комплексов и образованию никелевой черни. Использование менее активных Ru-комплексов в этом случае позволяет избежать этого процесса за счет замедления восстановления. Однако, среди рутениевых комплексов только система **Ru(BL2)/[Ni]** обеспечила хороший выход реакции «в потоке», хотя комплекс **Ru(BL2)** не показал существенных особенностей в оптических или электрохимических свойствах. Однако, наличие дра-заместителя позволяет осуществлять дополнительную координацию никеля, поэтому мы полагаем, что это взаимодействие может вносить дополнительный вклад в скорость восстановления никеля и активность каталитической системы. Данное взаимодействие в растворе было нами зафиксировано в ацетонитриле с помощью спектроскопии ЯМР (приложение 1). По-видимому, в нашем случае именно это взаимодействие оказалось решающим для достижения наилучшей эффективности каталитической системы «в потоке». Оно не только обеспечивает медленную генерацию

низковалентных форм никеля, но и, по-видимому, дополнительно стабилизирует в момент образования активные формы никеля от ассоциации в никелевую чернь. По той же причине комплекс **Ir(BL2)** также оказывается несколько более активным, чем дуальные системы. Как отмечено выше, образование Ni-черни наблюдалось невооруженным глазом (рис. 30, б-г): в случае дуальных систем наблюдалось почернение смесей в результате стояния раствора при комнатном освещении, тогда как в случае гибридной иридиевой системы наблюдалось образование светло-коричневого раствора. В случае же каталитической системы **(dFCF<sub>3</sub>)Ir(BL2)/[Ni]** ее эффективность может быть обусловлена также фотофизическими свойствами данного гибридного катализатора, благодаря которым в отдельных случаях именно она имеет преимущество.

Таким образом, системы **Ir(BL2)/[Ni]** и **Ru(BL2)/[Ni]** обеспечивают не только генерацию, но и стабилизацию активных форм никеля для селективного катализа эффективнее аналогичных дуальных систем **Ir(Phen)/[Ni]** и **Ru(Phen)/[Ni]** за счет наличия дополнительного хелатирующего блока. Гибридная система **Ru(BL2)/[Ni]** в потоке проявила в 3 раза бóльшую активность по сравнению с дуальными системами на основе комплексов рутения. Среди гибридных фотокатализаторов комплекс **Ru(BL2)** оказался как наиболее подходящим для арилирования широкого спектра аминов. Так, с его помощью удается вводить в кросс-сочетание «в потоке» широкий спектр как алифатических, так и ароматических аминов. Более того, было продемонстрировано, что даже низкорекционноспособные гетарилгалогениды, такие как 4,7-дихлорхинолин и 5-йодопиридин-2-амин, могут быть введены в реакцию в присутствии гибридных фотокатализаторов с получением прекурсоров лекарственных средств *Piperaquine* и *Ribiciclib*.

## 4. Экспериментальная часть

### 4.1. Материалы и оборудование

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  и  $^{19}\text{F}$  регистрировали на приборе «Bruker Avance-400» (рабочие частоты 400, 100.6, 162.5 и 376.5 МГц, соответственно) в  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMCO-}d_6$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$  или  $\text{D}_2\text{O}$ . В качестве внутреннего стандарта использовали сигнал хлороформа,  $\text{DMCO-}d_5$ ,  $\text{CHD}_2\text{CN}$  или  $\text{HDO}$  соответственно. 2D ЯМР эксперименты проводили на приборе «Agilent 400-MR».

Масс-спектры MALDI-TOF положительных ионов регистрировали на приборе «Bruker Daltonics Autoflex II» с использованием 1,8,9-тригидроксиантрацена в качестве матрицы и полиэтиленгликолей ПЭГ-200, 300, 400, 600, 1000, 1500 в качестве внутренних стандартов. ИК- спектры регистрировали на приборе Thermo Nicolet S5 с приставкой iD3 (ATR). Масс-спектры высокого разрешения (ESI) регистрировали на приборе THERMO LTQ Orbitrap XL. Элементный анализ проводили с использованием прибора Thermo Electron Flash EA1112 CHNS analyzer.

Реакции под действием микроволнового облучения проводили в реакторе Monowave 300 (Anton Paar) в виалах G10. Для проведения синтезов в закрытом сосуде (автоклаве) использовали стеклянные автоклавы с завинчивающейся тефлоновой крышкой марки Synthware. Реакции при облучении видимым светом проводили в фотореакторе, сконструированном в лаборатории ЭОС (схема приведена в соответствующем разделе), а также коммерческом фотореакторе Photoredox Box (Hepatochem).

Препаративную колоночную хроматографию выполняли с использованием силикагеля марки Merck (40/60), в отдельных случаях использовались силикагели другой марки (указаны в методике отдельно). 1,4-Диоксан и тетрагидрофуран (ТГФ) перегоняли над щёлочью и абсолютировали перегонкой над натрием в атмосфере аргона. Дихлорметан кипятили над гидридом кальция в течение 8 часов и перегоняли. Ацетонитрил перегоняли над гидридом кальция. Метанол использовали свежеперегнанным. Диметилформамид (ДМФА) и диметилацетамид (ДМА) перегоняли в вакууме над гидридом кальция и хранили под аргоном над ситами  $3\text{\AA}$ . Трибутиламин ( $\text{Bu}_3\text{N}$ ) перегоняли в вакууме над гидридом кальция и хранили над ситами  $3\text{\AA}$ . Предкатализатор  $\text{Pd}(\text{dba})_2$  синтезировали из  $\text{PdCl}_2$  по описанному методу [196] и использовали без перекристаллизации. Комплекс *cis*-бис(2,2'-бипиридин)дихлоррутений ( $\text{cis-Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ ) синтезировали по описанному методу и использовали без дополнительной очистки [197]. Комплексы  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$  и  $[(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2\text{Ir-}\mu\text{-Cl}]_2$  синтезировали по описанному методу [198-199]. Референсные соединения  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$  (**Ru(bpy)**),  $[\text{Ru}(\text{Phen})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$  (**Ru(Phen)**) и

[Ir(Phen)(ppy)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> (**Ir(Phen)**) были синтезированы в соответствии с ранее описанными методиками [185]. 3-Бром-1,10-фенантролин был синтезирован по методике [200] из гидрохлорида 1,10-фенантролина и очищен методом колоночной хроматографии с последующей перекристаллизацией из ацетона. 4,7-Дибром-1,10-фенантролин получали в три стадии из *o*-фенилендиамин по методикам, описанным в работе [201] 4-бром и хлор-1,10-фенантролины получали по аналогичной методике [201] из 8-аминохинолина. 5-Бром-1,10-фенантролин был синтезирован из моногидрата 1,10-фенантролина по методике, описанной в работе [202]. Коммерчески доступные фосфиновые лиганды, бром- и йодарены, фенилацетилен, фенилсульфинат натрия, амины, RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O, 2,2'-бипиридин, 4,4'-ди-*трет*-бутил-2,2'-бипиридин, 3,5-дифтор-2-(4-(трифторметил)фенил)пиридин, 1,10-фенантролин и комплекс [Ir(dFCF<sub>3</sub>ppy)<sub>2</sub>(dtbbpy)]PF<sub>6</sub> (**Ir(dFCF<sub>3</sub>)**) использовались без дополнительной очистки.

В данной главе принята новая нумерация рисунков.

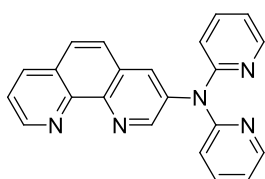
## 4.2. Синтез производных 1,10-фенантролина и 2,2'-дипиридиламина

**Общая методика Cu-катализируемого аминирования бромзамещенных 1,10-фенантролинов 2,2'-дипиридиламином (А).** В стеклянную вials (4 мл) с завинчивающейся крышкой и магнитным якорем помещали соответствующий бромфенантролин (1 экв.), 2,2'-дипиридиламин (1–4 экв.), сульфат меди(II) (10–20 мол.%) и карбонат цезия (2–4 экв.). Вials заполняли сухим аргоном. Далее смесь нагревали и перемешивали смесь при 210 °C в течение 30 часов. После охлаждения смеси до комнатной температуры реакционную смесь разбавляли дихлорметаном, а затем органический слой промывали водным раствором аммиака (3 раза) и водой (1 раз). Далее органический слой сушили над сульфатом натрия, упаривали растворитель в вакууме, остаток хроматографировали на силикагеле, с использованием последовательности элюентов: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (100:1–5:1). Целевые продукты получены в виде желтых маслообразных веществ.

**Общая методика Pd-катализируемого аминирования галогенгетероаренов (Б).** В двугорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, помещали галогензамещенный 1,10-фенантролин или пиридин (0.5–1.1 ммоль), Pd(dba)<sub>2</sub> (4–16мольн.%), фосфиновый лиганд (4.5–18мольн.%). Колбу заполняли сухим аргоном, затем вносили в токе аргона абсолютный диоксан (2.5–5 мл). После перемешивания в течение 2–3 минут в токе сухого аргона добавляли соответствующий амин (0.3–1 экв.). Далее добавляли основание (*трет*-бутилат натрия (3–6 экв.) или карбонат цезия (4–8 экв.)) и кипятили смесь при

перемешивали в атмосфере аргона в течение 20–96 часов. После охлаждения смеси до комнатной температуры, реакционную смесь разбавляли дихлорметаном, отделяли осадок на бумажном фильтре. Фильтрат упаривали в вакууме, остаток хроматографировали на силикагеле с использованием последовательности элюентов:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  (100:1–5:1),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{NH}_3(\text{aq})$  (100:20:1–50:10:1). Целевые продукты получены в виде желтых прозрачных маслообразных веществ.

***N,N'*-ди(пиридин-2-ил)-1,10-фенантролин-3-амин (BL1)** синтезировали по общей методике

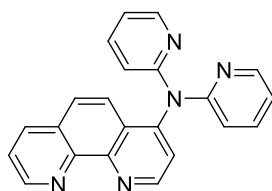


**A** из 3-бром-1,10-фенантролина (207 мг, 0.80 ммоль), 2,2'-бипиридиламина (205 мг, 1.2 ммоль), в присутствии  $\text{CuSO}_4$  (13 мг, 10 мол.%) и  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (522 мг, 1.6 ммоль). Элюент  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  (33:1).

Выход 89 мг (32%). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 9.32 м.

(1H), 9.03 д. (1H,  $^3J = 2.4$  Гц), 8.42 д. (1H,  $^3J = 8.4$  Гц), 8.38 д. (2H,  $^3J = 4.8$  Гц), 8.01 д. (1H,  $^3J = 2.4$  Гц), 7.81 д. (1H,  $^3J = 8.8$  Гц), 7.76–7.63 м. (4H), 7.15–7.04 м. (4H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100.6 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.: 156.6 (2C), 149.0 (1C), 148.6 (2C), 148.3 (2C), 141.3 (1C), 138.2 (3C), 129.5 (2C), 129.4 (1C), 127.9(1C), 126.8(1C), 126.1 (1C), 122.3 (1C), 119.4 (2C), 117.5 (2C). Спектр ИК (плёнка,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3047–2852, 1586, 1465, 1427, 1317, 1271 (C=C, C=N), 1150 (CH, Py), 1050 (CH, Py), 997, 833, 733, 669. Масс-спектр MALDI-TOF:  $m/z$  350.1373.  $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{N}_5$ . Вычислено 350.1406  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

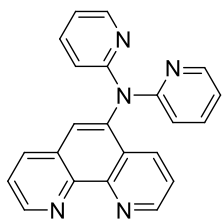
***N,N'*-ди(пиридин-2-ил)-1,10-фенантролин-4-амин (BL2)** синтезировали по общей методике



**A** из 4-бром-1,10-фенантролина (207 мг, 0.80 ммоль), 2,2'-бипиридиламина (137 мг, 0.80 ммоль), в присутствии  $\text{CuSO}_4$  (26 мг, 20 мол.%) и  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (522 мг, 1.6 ммоль). Элюент  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  20:1, 10:1. Выход 170 мг (61%). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.:

9.20 м. (2H), 8.31 ддд. (2H,  $^3J = 4.9$  Гц,  $^4J = 2.0$  Гц,  $^5J = 0.9$  Гц, H6, H6'(Py)), 8.17 д. (1H,  $^3J = 7.4$  Гц, H7(Phen)), 7.72 д. (1H,  $^3J = 9.1$  Гц, H5 (Phen)), 7.67–7.51 м. (4H, H4, H4' (Py), H6, H8 (Phen)), 7.45 д. (1H,  $^3J = 4.8$  Гц, H3 (Phen)), 7.10–6.81 м. (4H, H3, H3', H5, H5' (Py)). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100.6 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.: 157.5 (2C), 150.9 (1C), 150.4 (1C), 148.8 (3C), 147.5 (1C), 145.6 (1C), 138.1 (2C), 135.9 (1C), 128.4 (1C), 126.8 (1C), 126.5 (1C), 123.5 (1C), 122.4 (1C), 122.1 (1C), 119.2 (2C), 116.8 (2C). Спектр ИК (плёнка,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1582, 1564, 1556, 1427, 1318 ( $\nu_{\text{CNC}}$ ), 1213 ( $\nu_{\text{CC}}$ ,  $\nu_{\text{CN}}$ , Phen), 1150 ( $\delta_{\text{CH}}$ , Py), 1096 ( $\delta_{\text{CH}}$ , Py), 992, 835, 774, 728, 693. Масс-спектр MALDI-TOF:  $m/z$  350.1451.  $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{N}_5$ . Вычислено 350.1406  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

***N,N'*-дипиридин-2-ил-1,10-фенантролин-5-амин (BL3)** синтезировали по общей методике

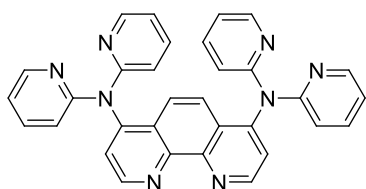


**А** из 5-бром-1,10-фенантролина (130 мг, 0.50 ммоль), 2,2'-бипиридиламина (86 мг, 0.50 ммоль), в присутствии  $\text{CuSO}_4$  (5 мг, 10 мол.%) и  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (326 мг, 1.00 ммоль). Элюент  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  33:1–20:1.

Выход 54 мг (31%), желтое масло. Соединение **BL3** также было получено по методике **Б** из 2-бромпиридина (119 мг, 0.75 ммоль) и 5-амино-1,10-

фенантролина (49 мг, 0.25 ммоль) в присутствии  $\text{Pd}(\text{dba})_2$  (12 мг, 8 мол.%),  $\text{BINAP}$  (14 мг, 9 мол.%) и  $t\text{BuONa}$  (72 мг, 0.75 ммоль) в 2.5 мл диоксана. Выход 72 мг (83%). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 9.17-9.15 м. (2H, H2, H9 (Phen)), 8.27 дд. (2H,  $^3J = 4.9$  Гц,  $^4J = 2.0$  Гц,  $^5J = 1.0$  Гц, H6, H6' (Py)), 8.20 д. (1H,  $^3J = 8.3$  Гц, H4 (Phen)), 8.15 д. (1H,  $^3J = 8.0$  Гц, H7 (Phen)), 7.74 с. (1H, H6 (Phen)), 7.60 дд. (1H,  $^3J = 8.3$  Гц,  $^4J = 4.4$  Гц), 7.57–7.51 м. (2H, H4, H4' (Phen)), 7.48 дд. (1H,  $^3J = 8.3$  Гц,  $^3J = 4.0$  Гц, H8 (Phen)), 7.04 дд. (2H,  $^3J = 8.4$  Гц,  $^4J = 1.0$  Гц, H3, H3' (Py)), 6.96-6.87 м. (2H, H5, H5' (Py)). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100.6 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.: 157.9 (1C), 150.6 (1C), 149.0 (1C), 148.9 (1C), 148.6 (1C), 147.8 (1C), 145.9 (1C), 139.9 (1C), 137.9 (1C), 136.1 (1C), 132.7 (1C), 128.9 (1C), 127.9 (1C), 127.1 (1C), 123.4 (1C), 123.3 (1C), 119.9 (1C), 119.7 (1C), 118.4 (1C), 118.3 (1C), 116.2 (1C), 115.9 (1C). Спектр ИК (плёнка,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3029 ( $\nu_{\text{CH}}$ ), 1586, 1465, 1423, 1320 ( $\nu_{\text{CNC}}$ ), 1264 ( $\nu_{\text{CC}}$ ,  $\nu_{\text{CN}}$ , Phen), 1151 ( $\delta_{\text{CH}}$ , Py), 990, 772, 732. Масс-спектр MALDI-TOF:  $m/z$  350.1445.  $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{N}_5$ . Вычислено 350.1406  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

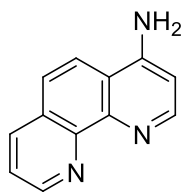
***N,N,N',N'*-тетра(пиридин-2-ил)-1,10-фенантролин-4,7-диамин (BL4)** синтезировали по



общей методике **А** из 4,7-дибром-1,10-фенантролина (270 мг, 0.80 ммоль), 2,2'-бипиридиламина (547 мг, 3.4 ммоль), в присутствии  $\text{CuSO}_4$  (26 мг, 20 мол.%) и  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (1043 мг, 3.2 ммоль). Элюент  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  10:1–5:1. Выход 39 мг (9%).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 9.34 д. (2H,  $^3J = 5.4$  Гц, H2, H9 (Phen)), 8.31 д. (4H,  $^3J = 4.1$  Гц, H6, H6', H6'', H6''' (Py)), 7.74–7.70 м. (4H, H4, H4', H4'', H4''' (Py)), 7.52 д. (2H,  $^3J = 5.4$  Гц, H3 (Phen)), 7.30 с. (2H, H5, H6 (Phen)), 7.16–7.12 м. (4H, H3, H'3, H''3, H'''3 (Py)), 7.03 д. (4H,  $^3J = 8.1$  Гц, H5, H5', H5'', H5''' (Py)). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100.6 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.: 157.3 (2C), 152.3 (2C), 149.7 (2C), 149.1 (4C), 138.5 (4C), 126.2 (2C), 122.6 (4C), 122.5 (4C), 119.9 (4C), 117.3 (4C). Спектр ИК (плёнка,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2357, 2342, 1583, 1563, 1507, 1463, 1424, 1350 ( $\nu_{\text{CNC}}$ ), 1270 ( $\nu_{\text{CC}}$ ,  $\nu_{\text{CN}}$ , Phen), 1150 ( $\delta_{\text{CH}}$ , Py), 1099, 1013, 999, 840, 771, 728, 668, 646. Масс-спектр MALDI-TOF:  $m/z$  519.2068.  $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_8$ . Вычислено 519.2046  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

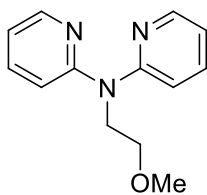
**1,10-фенантролин-4-амин (23).** Смесь 4-хлор-1,10-фенантролина (430 мг, 2 ммоль) и



мочевины (1.1 г, 9.15 экв.) тщательно растерли в ступке, перенесли в стеклянный автоклав с заворачивающейся тефлоновой крышкой (Synthware®) и нагрели на песчаной бане до начала плавления смеси (230 °С), после чего продолжали нагревание в течение 30 минут до образования желтого

твердого остатка. После охлаждения смесь промыли метанолом и высушили в вакууме. Остаток перенесли в колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, добавили 25 мл HCl (6 М) и кипятили смесь в течение 48 часов. Затем смесь охладили до 0 °С, довели до pH ~8-9 добавлением насыщенного раствора NaHCO<sub>3</sub>, и затем поместили в холодильник (4 °С) на 2 часа. Выпавший осадок отделили, промыли дистиллированной водой (50 мл) и высушили в вакууме (80 °С). Целевой продукт получен в виде желтого кристаллического вещества. Выход 273 мг (70%).  $T_{пл} > 300$  °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta_H$ , м.д.: 8.99 д. (1H, <sup>3</sup>J = 4.3 Гц), 8.47 д. (1H, <sup>3</sup>J = 5.3 Гц), 8.40 д.д. (1H, <sup>3</sup>J = 8.1 Гц, <sup>4</sup>J = 1.8 Гц), 8.19 д. (1H, <sup>3</sup>J = 9.0 Гц), 7.77 д. (1H, <sup>3</sup>J = 9.0 Гц), 7.70 д.д. (1H, <sup>3</sup>J = 8.1 Гц, <sup>4</sup>J = 4.3 Гц), 6.91 уш.с. (2H, -NH<sub>2</sub>), 6.80 д. (1H, <sup>3</sup>J = 5.3 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (100.6 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta_C$ , м.д.: 155.1 (1C), 149.8 (1C), 149.7 (1C), 146.1 (1C), 145.4 (1C), 136.6 (1C), 128.3 (1C), 123.2 (1C), 122.9 (1C), 121.4 (1C), 116.9 (1C), 105.7 (1C). Масс-спектр MALDI-TOF: *m/z* 196.0866. C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>. Вычислено 196.0875 [M+H]<sup>+</sup>. Масс-спектр ESI: *m/z* найдено 196.0869. C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub> (M+H)<sup>+</sup>. Вычислено, 196.0875.

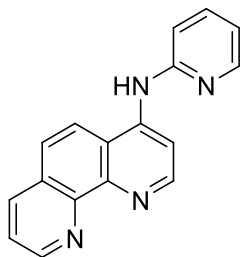
***N*-(2-метоксиэтил)-*N,N*-(дипиридин-2-ил)амин (N(Py)<sub>2</sub>)** синтезировали по общей методике



Б из 2-бромпиридина (696 мг, 4.4 ммоль), 2-метоксиэтиламина (150 мг, 2 ммоль), в присутствии 46 мг (4 мол.%) Pd(dba)<sub>2</sub>, 56 мг (4.5 мол.%) BINAP и *трет*-бутилата натрия (768 мг, 8 ммоль). Реакцию проводили в 20 мл диоксана. Смесь кипятили 24 часа. Элюент CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : MeOH 100:1. Выход 266 мг (58%), прозрачное бесцветное масло. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>)

$\delta_H$ , м.д.: 8.32 дд. (2H, <sup>3</sup>J = 4.8 Гц, <sup>4</sup>J = 1.4 Гц, H6, H6'(Py)), 7.52 тд. (2H, <sup>3</sup>J = 8.2 Гц, <sup>4</sup>J = 7.5 Гц, <sup>5</sup>J = 1.9 Гц, H4, H4'(Py)), 7.15 д. (2H, <sup>3</sup>J = 8.2 Гц, H3, H3'(Py)), 6.85 дд. (2H, <sup>3</sup>J = 7.5 Гц, <sup>4</sup>J = 4.8 Гц, H5, H5'(Py)), 4.39 т. (2H, <sup>3</sup>J = 6.0 Гц, CH<sub>2</sub>N), 3.69 т. (2H, <sup>3</sup>J = 6.0 Гц, CH<sub>2</sub>O), 3.30 с. (3H, -OCH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (100.6 МГц, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_C$ , м.д.: 156.5 (2C), 147.2 (2C), 137.3 (2C), 116.9 (2C), 114.9 (2C), 70.3 (1C), 58.5 (1C), 48.0 (1C). Спектр ИК (плёнка,  $\nu_{max}$ , см<sup>-1</sup>): 3053, 2812 (CH), 1582, 1560, 1467, 1421, 1372 (C=N), 1320, 1273 (C=C, C=N), 1218, 1115 (CH, Py), 1082, 1019, 984, 771, 723, 703. Масс-спектр MALDI-TOF: *m/z* 230.1263. C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O. Вычислено 230.1293 [M+H]<sup>+</sup>.

***N*-(пиридин-2-ил)-1,10-фенантролин-4-амин (Phen-4NPу)** синтезировали по общей

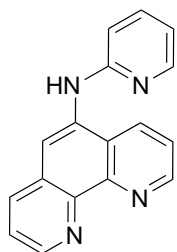


методике **Б** из 4-бром-1,10-фенантролина (78 мг, 0.3 ммоль), 2-аминопиридина (67 мг, 0.39 ммоль), Pd(dba)<sub>2</sub> (7 мг, 4 мольн.%), JosiPhos (7.5 мг, 4.5 мольн.%) и *трет*-бутилата натрия (44 мг, 0.45 ммоль).

Реакцию проводили в 3 мл диоксана. Смесь кипятили 24 часа. Элюент CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 20:1–10:1. Выход 34 мг (42%). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>H</sub>, м.д.: 9.15 дд. (1H, <sup>3</sup>J = 4.3 Гц, <sup>4</sup>J = 1.8 Гц, H9 (Phen)), 8.95 д.

(1H, <sup>3</sup>J = 5.3 Гц, H2 (Phen)), 8.35 д. (1H, <sup>3</sup>J = 4.6 Гц, H4 (Py)), 8.21 д. (1H, <sup>3</sup>J = 8.1 Гц, H7 (Phen)), 8.08 д. (1H, <sup>3</sup>J = 9.1 Гц, H6 (Phen)), 7.99 д. (1H, <sup>3</sup>J = 5.3 Гц, H3 (Phen)), 7.76 д. (1H, <sup>3</sup>J = 9.1 Гц, H5 (Phen)), 7.71–7.64 м. (1H, H4 (Py)), 7.61 дд. (1H, <sup>3</sup>J = 8.1 Гц, <sup>4</sup>J = 4.3 Гц, H8 (Phen)), 7.24 д. (1H, <sup>3</sup>J = 8.5 Гц, H3 (Py)), 7.04–6.92 м. (1H, H5 (Py)). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (100.6 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>C</sub>, м.д.: 154.7 (1C), 150.9 (1C), 150.6 (1C), 148.9 (1C), 145.3 (1C), 138.6 (1C), 136.3 (1C), 128.8 (1C), 126.0 (1C), 123.6 (2C), 120.4 (1C), 119.6 (2C), 118.1(1C), 112.2 (1C), 109.8 (1C). Спектр ИК (плёнка, ν<sub>max</sub>, см<sup>-1</sup>): 3259, 2992, 2362 (CH), 1614, 1576, 1562, 1528, 1465, 1471, 1414, 1350 (C=N), 1273 (C=C, C=N), 1170 (CH, Py), 949, 883, 774, 729. Масс-спектр MALDI-TOF: *m/z* 273.1107. C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>. Вычислено 273.1140 [M+H]<sup>+</sup>.

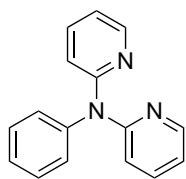
***N*-(пиридин-2-ил)-1,10-фенантролин-5-амин (Phen-5NPу)** синтезировали по общей



методике **Б** из 5-бром-1,10-фенантролина (78 мг, 0.3 ммоль), 2-аминопиридина (56 мг, 0.32 ммоль), Pd(dba)<sub>2</sub> (14 мг, 8 мольн.), JosiPhos (15 мг, 9 мольн.%) и *трет*-бутилата натрия (58 мг, 0.6 ммоль). Реакцию проводили в 3 мл диоксана. Смесь кипятили 24 часа. Элюент CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 25:1–20:1. Выход 16 мг (20%). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>H</sub>, м.д.:

9.22 д. (1H, <sup>3</sup>J = 4.2 Гц), 9.11 д. (1H, <sup>3</sup>J = 4.3 Гц), 8.49 д. (1H, <sup>3</sup>J = 8.3 Гц), 8.23 д. (1H, <sup>3</sup>J = 5.0 Гц), 8.15 д. (1H, <sup>3</sup>J = 9.5 Гц), 7.88 с. (1H), 7.64 дд. (1H, <sup>3</sup>J = 8.3 Гц, <sup>4</sup>J = 4.2 Гц), 7.60 дд. (1H, <sup>3</sup>J = 8.1 Гц, <sup>4</sup>J = 4.3 Гц), 7.51 т.д. (1H, <sup>3</sup>J = 8.1 Гц, <sup>4</sup>J = 7.3 Гц, <sup>5</sup>J = 1.8 Гц), 7.19 уш. с. (1H, -NH-), 6.83 – 6.71 м. (2H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (100.6 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>C</sub>, м.д.: 191.5 (1C), 156.4 (1C), 150.1 (1C), 149.1 (1C), 148.0 (1C), 137.7 (1C), 134.8 (1C), 134.0 (1C), 130.6 (1C), 128.3 (1C), 125.3 (1C), 124.7 (1C), 122.9 (1C), 122.5 (1C), 117.2 (1C), 115.3 (1C), 108.5 (1C). Масс-спектр MALDI-TOF: *m/z* 273.1154. C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>. Вычислено 273.1140 [M+H]<sup>+</sup>.

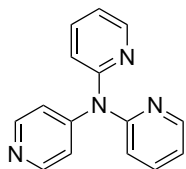
***N*-фенил-*N*-(пиридин-2-ил)пиридин-2-амин (PhN(Py)<sub>2</sub>)** [203] синтезировали по общей



методике **Б** из 2-бромопиридина (158 мг, 1 ммоль), анилина (46.5 мг, 0.5 ммоль), Pd(dba)<sub>2</sub> (11 мг, 4 мольн.%), BINAP (14 мг, 4.5мольн.%) и *трет*-бутилата натрия (288 мг, 3 ммоль). Реакцию проводили в 5 мл диоксана.

Смесь кипятили 18 часов. Продукт получен после флэш-хроматографии (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) в виде медленно-кристаллизующегося бледно-желтого вещества. Выход: 117 мг (95%). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>H</sub>, м.д.: 6.92 дд. (<sup>3</sup>J = 7.3 Гц, <sup>3</sup>J = 4.9 Гц, <sup>4</sup>J = 1.0 Гц, 2H), 6.99 д. (<sup>3</sup>J = 8.3 Гц, 2H), 7.24–7.16 м. (3H), 7.37 м. (2H), 7.55 дд. (<sup>3</sup>J = 8.3 Гц, <sup>3</sup>J = 7.3 Гц, <sup>4</sup>J = 2.0 Гц, 2H), 8.32 дд. (<sup>3</sup>J = 4.9 Гц, <sup>4</sup>J = 2.0 Гц, <sup>4</sup>J = 1.0 Гц, 2H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (100.6 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>C</sub>, м.д.: 116.9 (2C), 118.0 (2C), 125.5 (1C), 127.2 (2C), 129.6 (2C), 137.4 (2C), 144.9 (1C), 148.4 (2C), 158.1 (2C). Полученные спектральные данные согласуются с литературными.

***N*-(пиридин-2-ил)-*N*-(пиридин-4-ил)пиридин-2-амин (Py(4)N(Py)<sub>2</sub>)** синтезировали в



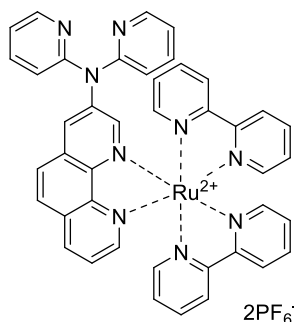
условиях Cu-катализируемого аминирования. В вialsу с завинчивающейся крышкой, снабженной магнитной мешалкой, в атмосфере сухого аргона, помещали 4-иодпиридин (205 мг, 1 ммоль), ди(пиридин-2-ил)амин (205 мг, 1.2 ммоль), CuI (20 мол.%, 38 мг), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (652 мг, 2 ммоль) и ДМФА (2 мл).

Реакционную смесь перемешивали при нагревании (140 °C) в течение 24 ч. После охлаждения до комнатной температуры смесь разбавили дихлорметаном (в три раза) и трижды промывали концентрированным водным раствором NH<sub>3</sub>. Водные фазы объединили и экстрагировали дихлорметаном. Органические фазы объединили, промыли водой и сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упарили в вакууме. Остаток хроматографировали на силикагеле, используя в качестве элюента смеси CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH. Продукт элюировали CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH в соотношении 25:1–10:1 по объему. Выход: 35 мг (14%), бледно-желтое твердое вещество. Т. пл. 118–119 °C. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>H</sub>, м.д.: 6.91–6.99 м. (2H), 7.06 д. (<sup>3</sup>J = 8.3 Гц, 2H), 7.09 дд. (<sup>3</sup>J = 7.5 Гц, <sup>3</sup>J = 4.9 Гц, <sup>4</sup>J = 0.8 Гц, 2H), 7.67 тд. (<sup>3</sup>J = 8.3 Гц, <sup>4</sup>J = 1.9 Гц, 2H), 8.38–8.50 м. (4H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (100.6 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>C</sub>, м.д.: 117.3 (2C), 118.9 (2C), 120.2 (2C), 138.3 (2C), 149.2 (2C), 150.5 (2C), 151.6 (1C), 156.9 (2C). Спектр ИК (плёнка, ν<sub>max</sub>, см<sup>-1</sup>): 3049 (νCNC), 1585, 1565, 1484, 1465, 1429, 1331 (νCNC), 1300, 1273 (νCC, νCN, Py), 1149 (δCH, Py), 1096, 1050, 992, 816, 775, 741, 655, 638, 617. Масс-спектр ESI-TOF, *m/z* найдено: 249.1135. C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>4</sub> Вычислено: 249.1140 [M+H]<sup>+</sup>.

### 4.3. Синтез Ru(II)-комплексов

**Общая методика синтеза Ru(II)-комплексов с производными 1,10-фенантролина (В).** В виалу тип G10 для микроволнового реактора (Monowave 400, Anton Paar), снабженную магнитной мешалкой помещали соответствующий лиганд **BL** (1.1 экв.), *cis*-Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1 экв.) и метанол. Реакционную смесь нагревали под действием микроволнового излучения до 100 °С и перемешивали при этой температуре в течение 2 часов. После охлаждения смеси добавляли 0.5 мл насыщенного водного раствора NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> и равный объем дистиллированной воды. Полученный осадок красного цвета отделяли на стеклянном фильтре, промывали водой и сушили в вакууме при 80 °С. Продукт анализировали методом <sup>1</sup>H ЯМР в растворе CD<sub>3</sub>CN. При наличии примесей продукт очищали хроматографией на силикагеле с использованием последовательности элюентов: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (100:1–20:1). Целевые продукты получены в виде красно-оранжевых порошков.

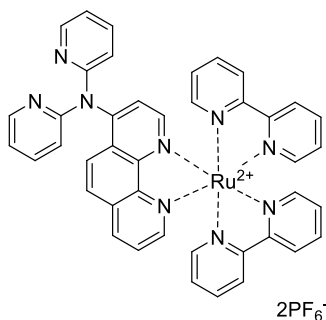
**Комплекс [Ru(BL1)(bpy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (Ru(BL1))** синтезировали по общей методике **В** из



вещества **BL1** (0.27 ммоль, 94 мг), *cis*-Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.24 ммоль, 118 мг) в метаноле (2 мл). **Ru(BL1)** дополнительно очищен методом колоночной хроматографии, элюент CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : MeOH 33:1. Выход 161 мг (64%). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, CD<sub>3</sub>CN) δ<sub>H</sub>, м.д.: 8.54 дд. (2H, <sup>3</sup>J = 8.2 Гц, <sup>4</sup>J = 1.3 Гц), 8.53-8.48 м. (3H), 8.34 д. (1H, <sup>3</sup>J = 8.1 Гц), 8.23 ддд. (1H, <sup>3</sup>J = 4.9 Гц, <sup>4</sup>J = 2.0 Гц, <sup>4</sup>J = 0.8 Гц), 8.14 д. (1H, <sup>4</sup>J = 2.2 Гц),

8.11 д. (1H, <sup>3</sup>J = 8.9 Гц), 8.10 – 8.03 м. (2H), 8.10 – 8.00 м. (2H), 7.98 д. (1H, <sup>3</sup>J = 8.9 Гц), 7.89 ддд. (1H, <sup>3</sup>J = 5.6 Гц, <sup>4</sup>J = 1.5 Гц, <sup>4</sup>J = 0.8 Гц), 7.85 тд. (1H, <sup>3</sup>J = 8.0 Гц, <sup>4</sup>J = 1.1 Гц), 7.77 ддд. (1H, <sup>3</sup>J = 5.6 Гц, <sup>4</sup>J = 1.5 Гц, <sup>4</sup>J = 0.8 Гц), 7.73 тд. (2H, <sup>3</sup>J = 8.0 Гц, <sup>4</sup>J = 2.0 Гц), 7.68 ддд. (1H, <sup>3</sup>J = 5.7 Гц, <sup>4</sup>J = 1.5 Гц, <sup>4</sup>J = 0.7 Гц), 7.65 дд. (1H, <sup>3</sup>J = 8.1 Гц, <sup>3</sup>J = 5.3 Гц), 7.64 ддд. (1H, <sup>3</sup>J = 5.7 Гц, <sup>4</sup>J = 1.5 Гц, <sup>4</sup>J = 0.7 Гц), 7.62 д. (1H, <sup>4</sup>J = 2.2 Гц), 7.44 ддд. (1H, <sup>3</sup>J = 7.0 Гц, <sup>3</sup>J = 5.7 Гц, <sup>4</sup>J = 1.1 Гц), 7.37 – 7.27 м. (2H), 7.25–7.17 м. (3H), 7.00 дт. (2H, <sup>3</sup>J = 8.2 Гц, <sup>4</sup>J = 0.9 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (100.6 МГц, CD<sub>3</sub>CN) δ<sub>C</sub>, м.д.: 157.3, 157.1, 156.9, 156.2, 152.1, 151.9, 149.3, 148.8, 147.6, 143.1, 142.3, 138.9, 137.8, 137.8, 137.7, 137.7, 137.5, 136.73, 131.4, 129.9, 128.2, 127.6, 127.6, 127.4, 127.3, 126.9, 125.2, 124.2, 124.1, 124.0, 121.00, 118.3. Спектр ИК (плёнка, ν<sub>max</sub>, см<sup>-1</sup>): 3072 (CH), 1582 (C=C), 1567 (C=C), 1467, 1428, 1349, 1309 (C=N), 1268 (C=C, C=N), 1156, 867, 826, 766, 731, 698, 667, 617. Масс-спектр MALDI-TOF: *m/z* 908.1422. C<sub>42</sub>H<sub>31</sub>F<sub>6</sub>N<sub>9</sub>PRu. Вычислено: 908.1377 [M–PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>. Детальное отнесение спектров ЯМР приведено в приложении 1.

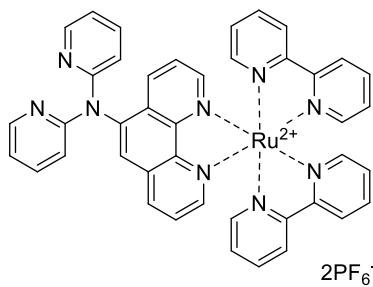
**Комплекс [Ru(BL2)(bpy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (Ru(BL2)) синтезировали по общей методике В**



вещества **BL2** (45 мг, 0.13 ммоль), *cis*-Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (59 мг, 0.12 ммоль) в метаноле (2 мл). **Ru(BL2)** дополнительно очищен методом колоночной хроматографии, элюент CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 25:1.

Выход 66 мг (84%). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, CD<sub>3</sub>CN) δ<sub>H</sub>, м.д.: 8.51 м. (5H), 8.23 дд. (2H, <sup>3</sup>J = 4.9 Гц, <sup>4</sup>J = 1.9 Гц, <sup>5</sup>J = 0.8 Гц), 8.13 – 8.00 м. (5H), 7.94 д. (1H, <sup>3</sup>J = 9.1 Гц), 7.93 д. (1H, <sup>3</sup>J = 5.8 Гц), 7.85 дд. (1H, <sup>3</sup>J = 5.6 Гц, <sup>4</sup>J = 1.5 Гц, <sup>5</sup>J = 0.7 Гц), 7.82 дд. (1H, <sup>3</sup>J = 5.6 Гц, <sup>4</sup>J = 1.5 Гц, <sup>5</sup>J = 0.7 Гц), 7.79 дд. (1H, <sup>3</sup>J = 6.7 Гц, <sup>4</sup>J = 1.9 Гц), 7.77 дд. (1H, <sup>3</sup>J = 6.7 Гц, <sup>4</sup>J = 1.9 Гц), 7.75 д. (1H, <sup>3</sup>J = 9.1 Гц), 7.71 дд. (1H, <sup>3</sup>J = 8.2 Гц, <sup>3</sup>J = 5.3 Гц), 7.67 дд. (1H, <sup>3</sup>J = 5.7 Гц, <sup>4</sup>J = 1.5 Гц, <sup>5</sup>J = 0.7 Гц), 7.64 дд. (1H, <sup>3</sup>J = 5.7 Гц, <sup>4</sup>J = 1.5 Гц, <sup>5</sup>J = 0.7 Гц), 7.47 – 7.39 м. (2H), 7.37–7.28 м. (3H), 7.20 – 7.14 м. (4H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (100.6 МГц, CD<sub>3</sub>CN) δ<sub>C</sub>, м.д.: 157.5, 157.2, 157.1, 152.6, 152.0, 151.9, 151.7, 151.6, 149.2, 148.7, 147.9, 138.7, 137.8, 137.7, 136.7, 128.2, 127.5, 127.2, 126.2, 124.5, 124.3, 124.2, 124.2, 123.3, 120.6, 118.1. Спектр ИК (плёнка, ν<sub>max</sub>, см<sup>-1</sup>): 3100, 2800 (CH), 1706 (C=C), 1586 (C=C), 1446 (C=C), 1428 (C=C), 1316 (C=N), 1222 (C=C, C=N), 1155, 828, 762, 669. Масс-спектр MALDI-TOF: *m/z* 908.1402. C<sub>42</sub>H<sub>31</sub>F<sub>6</sub>N<sub>9</sub>PRu. Вычислено: 908.1377 [M–PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>. Детальное отнесение спектров ЯМР приведено в приложении 1.

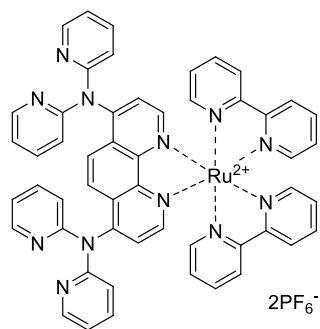
**Комплекс [Ru(BL3)(bpy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (Ru(BL3)) синтезировали по общей методике В**



вещества **BL3** (0.11 ммоль, 38 мг), *cis*-Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.1 ммоль, 48 мг) в метаноле (2 мл). Выход 81 мг (77%). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, CD<sub>3</sub>CN) δ<sub>H</sub>, м.д.: 8.57 – 8.49 м. (4H), 8.47 дд. (1H, <sup>3</sup>J = 8.5 Гц, <sup>4</sup>J = 1.2 Гц), 8.32 дд. (1H, <sup>3</sup>J = 8.5 Гц, <sup>4</sup>J = 1.2 Гц), 8.19 дд. (2H, <sup>3</sup>J = 4.9 Гц, <sup>4</sup>J = 1.9 Гц, <sup>5</sup>J = 0.9 Гц), 8.14 – 8.01 м. (7H), 7.85 дд. (2H, <sup>3</sup>J = 5.6 Гц, <sup>4</sup>J = 1.5 Гц, <sup>5</sup>J = 0.7 Гц), 7.74 – 7.68 м. (3H),

7.67 дд. (1H, <sup>3</sup>J = 5.6 Гц, <sup>4</sup>J = 1.5 Гц, <sup>5</sup>J = 0.7 Гц), 7.61 дд. (1H, <sup>3</sup>J = 5.6 Гц, <sup>4</sup>J = 1.5 Гц, <sup>5</sup>J = 0.7 Гц), 7.57 дд. (1H, <sup>3</sup>J = 8.5 Гц, <sup>4</sup>J = 5.2 Гц), 7.48 – 7.44 м. 2H, 7.34 – 7.30 м. 2H, 7.21 дт. (2H, <sup>3</sup>J = 8.3 Гц, <sup>4</sup>J = 0.9 Гц), 7.08 дд. (1H, <sup>3</sup>J = 4.9 Гц, <sup>4</sup>J = 0.9 Гц), 7.07 дд. (1H, <sup>3</sup>J = 4.9 Гц, <sup>4</sup>J = 0.9 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (100.6 МГц, CD<sub>3</sub>CN) δ<sub>C</sub>, м.д.: 157.7, 157.3, 157.1, 157.0, 152.7, 152.2, 151.9, 151.9, 151.8, 148.8, 148.3, 146.6, 142.3, 138.2, 137.9, 137.8, 137.7, 136.3, 133.7, 131.0, 130.5, 128.1, 127.6, 127.5, 127.3, 126.2, 125.9, 124.3, 124.2, 119.2, 116.7. Спектр ИК (плёнка, ν<sub>max</sub>, см<sup>-1</sup>): 2363 (CH), 2342, 1590 (C=C), 1466 (C=C), 1428 (C=C), 1319 (C=N), 1266 (C=C, C=N), 876, 830, 761, 722, 695 Масс-спектр MALDI-TOF: *m/z* 908.1404. C<sub>42</sub>H<sub>31</sub>F<sub>6</sub>N<sub>9</sub>PRu. Вычислено: 908.1377 [M–PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>. Детальное отнесение спектров ЯМР приведено в приложении 1.

**Комплекс [Ru(BL4)(bpy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (Ru(BL4))** синтезировали по общей методике **B** из



вещества **BL4** (0.09 ммоль, 45 мг), *cis*-Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.07 ммоль, 35 мг) в метаноле (2 мл). **Ru(BL4)** дополнительно очищен методом колоночной хроматографии, элюент CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : MeOH 20:1. Выход 57 мг (67%). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, CD<sub>3</sub>CN) δ<sub>H</sub>, м.д.: 8.52 т. (4H, <sup>3</sup>J = 6.6 Гц), 8.18 дд. (4H, <sup>3</sup>J = 5.2 Гц, <sup>4</sup>J = 2.0 Гц), 8.08 тд. (2H, <sup>3</sup>J = 8.01 Гц, <sup>4</sup>J = 1.4 Гц), 8.05 тд. (2H, <sup>3</sup>J = 8.01 Гц, <sup>4</sup>J = 1.4 Гц), 7.91 д. (2H, <sup>3</sup>J = 6.0 Гц), 7.80 т. (4H, <sup>3</sup>J = 6.0 Гц), 7.73 ддд. (4H, <sup>3</sup>J = 8.2 Гц, <sup>3</sup>J = 7.4

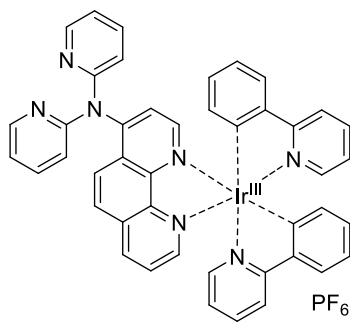
Гц, <sup>4</sup>J = 2.0 Гц), 7.45-7.40 м. (4H), 7.39 с. (2H), 7.26 дд. (2H, <sup>3</sup>J = 6.0 Гц), 7.16-7.11 м. (8H).

Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (100.6 МГц, CD<sub>3</sub>CN) δ<sub>C</sub>, м.д.: 158.2, 158.1, 158.0, 153.5, 152.7, 152.6, 152.2, 150.4, 149.5, 139.5, 138.6, 138.5, 128.6, 128.5, 128.4, 125.1, 125.1, 124.5, 124.1, 121.4, 118.9.

Спектр ИК (плёнка, ν<sub>max</sub>, см<sup>-1</sup>): 2922 (CH), 1706 (C=C), 1590 (C=C), 1567, 1465 (C=C), 1428 (C=C), 1356, 1313 (C=N), 1273, 1221 (C=C, C=N), 1154, 857, 828, 763, 738, 730, 660, 619 Масс-спектр MALDI-TOF: *m/z* 1077.2035. C<sub>52</sub>H<sub>38</sub>F<sub>6</sub>N<sub>12</sub>PRu. Вычислено: 1077.2017 [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>.

#### 4.4. Синтез комплексов Ir(III)

**Комплекс [Ir(ppy)<sub>2</sub>(BL2)](PF<sub>6</sub>) (Ir(BL2)).** В двугорлую колбу, снабженную магнитной



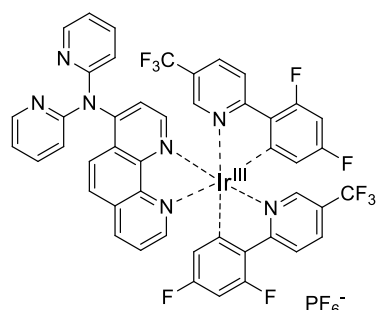
мешалкой и обратным холодильником внесли [(ppy)<sub>2</sub>Ir-μ-Cl]<sub>2</sub> (0.045 ммоль, 48 мг), раствор лиганда **BL2** (0.1 ммоль, 35 мг) в 7 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и 3 мл метанола. Через смесь в течение 5 минут барботировали ток сухого аргона, затем смесь кипятили в атмосфере аргона в течение 24 часов. После охлаждения, смесь упарили в вакууме, остаток растворили в дистиллированной воде (50 мл) и добавили 2 мл метанола. Раствор дважды промыли

диэтиловым эфиром для удаления непрореагировавших компонентов. К полученному водному раствору добавили 0.5 мл насыщенного раствора NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>. Продукт экстрагировали CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 × 50 мл), объединенные органические вытяжки высушили над ситами 3Å и упарили в вакууме, получив целевой продукт в виде оранжевого порошка. Выход 86 мг (95%). *Примечание:* рекомендуется использовать сосуд с припаянным обратным холодильником и резиновой септой, чтобы избежать применения высоковакуумной смазки, которая может загрязнить продукт.

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>H</sub>, м.д.: 6.35 (д., <sup>3</sup>J = 6.8 Гц, 1H), 6.38 (д., <sup>3</sup>J = 6.8 Гц, 1H), 6.86-7.06 (м., 6H), 7.11-7.16 (м., 4H), 7.31 (д., <sup>3</sup>J = 5.8 Гц, 1H), 7.40 (д., <sup>3</sup>J = 5.8 Гц, 1H), 7.54 (д., <sup>3</sup>J = 5.8 Гц, 1H), 7.64-7.79 (м., 8H), 7.83 (д., <sup>3</sup>J = 9.2

Гц, 1H), 7.90 (д.,  $^3J = 7.6$  Гц, 2H), 8.10 (д.,  $^3J = 5.8$  Гц, 1H), 8.24 (д.,  $^3J = 5.1$  Гц,  $^4J = 1.4$  Гц, 1H), 8.28 (д.,  $^3J = 5.1$  Гц,  $^4J = 1.4$  Гц, 2H), 8.51 (д.,  $^3J = 8.3$  Гц,  $^4J = 1.4$  Гц, 1H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100.6 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.: 168.3, 168.2, 157.7, 152.8, 151.5, 151.2, 150.3, 149.5, 149.4, 147.6, 144.3, 144.2, 139.8, 139.1, 138.6, 132.3, 132.2, 131.7, 131.2, 128.5, 127.9, 127.1, 125.4, 125.2, 125.1, 124.1, 123.2, 123.1, 121.5, 120.0, 119.9, 119.1. Спектр ИК (плёнка,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3069–2853, 2360 ( $\nu_{\text{CH}}$ ), 1607, 1582 ( $\nu_{\text{CC}}$ ), 1516, 1466 ( $\nu_{\text{CC}}$ ), 1427 ( $\nu_{\text{CC}}$ ), 1352 ( $\nu_{\text{CNC}}$ ), 1315, 1266 ( $\nu_{\text{CC}}$ ,  $\nu_{\text{CN}}$ , Phen), 1225, 1164, 1061, 1034, 875, 832, 778, 757, 723, 693, 671, 629. Масс-спектр ESI:  $m/z$  850.2257.  $\text{C}_{44}\text{H}_{31}\text{IrN}_7$ . Вычислено: 850.2265  $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$ . Детальное отнесение спектров ЯМР приведено в приложении 1.

**Комплекс  $[\text{Ir}(\text{dFCF}_3\text{ppy})_2(\text{BL2})](\text{PF}_6)$  ( $(\text{dFCF}_3)\text{Ir}(\text{BL2})$ )** синтезировали аналогично



комплексу  $\text{Ir}(\text{BL2})$  из  $\text{BL2}$  (41 мг, 0.117 ммоль) и  $[(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2\text{Ir}-\mu\text{-Cl}]_2$  (79 мг, 0.053 ммоль) в смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (8.2 мл) и метанола (3.4 мл). Выход 120 мг (94%). **Примечание:** рекомендуется использовать сосуд с припаянным обратным холодильником и резиновой сеткой, чтобы избежать применения высоковакуумной смазки, которая может загрязнить продукт.

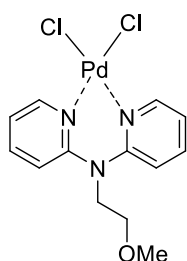
Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 8.65 (дд.,  $^3J = 8.4$  Гц,  $^4J = 1.5$  Гц, 1H), 8.51 (д.,  $^3J = 8.9$  Гц,  $^4J = 2.8$  Гц, 1H), 8.46 (д.,  $^3J = 8.9$  Гц,  $^4J = 2.8$  Гц, 1H), 8.37 (д.,  $^3J = 5.1$  Гц,  $^4J = 1.4$  Гц, 1H), 8.22 (д.,  $^3J = 5.5$  Гц,  $^4J = 1.7$  Гц, 2H), 8.19 (д.,  $^3J = 5.8$  Гц, 1H), 8.18 (дд.,  $^3J = 8.7$  Гц,  $^4J = 1.7$  Гц, 1H), 8.11 (д.,  $^3J = 8.7$  Гц,  $^4J = 1.7$  Гц, 1H), 7.95 (д.,  $^3J = 9.2$  Гц, 1H), 7.86 (д.,  $^3J = 8.3$  Гц,  $^4J = 5.1$  Гц, 1H), 7.79 (д.,  $^3J = 9.2$  Гц, 1H), 7.78 (тд.,  $^3J = 7.8$  Гц,  $^4J = 1.9$  Гц, 2H), 7.71–7.69 (м, H), 7.52–7.50 (м, 1H), 7.45 (д.,  $^3J = 5.8$  Гц, 1H), 7.22–7.14 (м., 4H), 6.80 (д.д.,  $^3J_{\text{HF}} = 12.8$  Гц,  $^3J_{\text{HF}} = 9.4$  Гц,  $^4J = 2.4$  Гц, 2H), 5.97 (д.,  $^3J_{\text{HF}} = 8.5$  Гц,  $^4J = 2.3$  Гц, 1H), 5.94 (д.,  $^3J_{\text{HF}} = 8.5$  Гц,  $^4J = 2.3$  Гц, 1H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100.6 МГц,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.: 167.7 (д.,  $J_{\text{CF}} = 8.2$  Гц, 1C), 167.6 (д.,  $J_{\text{CF}} = 8.2$  Гц, 1C), 164.5 (дд.,  $J_{\text{CF}} = 258$ ,  $J_{\text{CF}} = 12.6$  Гц, 1C), 164.4 (дд.,  $J_{\text{CF}} = 258$ ,  $J_{\text{CF}} = 12.6$  Гц, 1C), 162.4 (дд.,  $J_{\text{CF}} = 262$ ,  $J_{\text{CF}} = 12.6$  Гц, 2C), 157.2 (2C), 154.7 (д.,  $J_{\text{CF}} = 7.2$  Гц, 1C), 154.6 (д.  $J_{\text{CF}} = 7.2$  Гц, 1C), 153.9 (1C), 152.2 (1C), 152.3 (1C), 148.8 (2C), 148.4 (1C), 146.7 (1C), 146.5 (кв.,  $J_{\text{CF}} = 4.6$  Гц, 1C), 145.7 (кв.,  $J_{\text{CF}} = 4.6$  Гц, 1C), 139.3 (1C), 138.7 (2C), 136.9 (уш. с., 2C), 131.6 (1C), 129.1 (1C), 127.6 (1C), 127.1 (3C), 125.3 (м., 2C), 124.7 (1C), 124.2 (1C), 123.9 (1C), 123.8 (1C), 122.0 (кв.,  $J_{\text{CF}} = 272$  Гц, 2C,  $\text{CF}_3$ ), 120.7 (2C), 117.8 (2C), 114.8 (дд.,  $J_{\text{CF}} = 18.0$ ,  $J_{\text{CF}} = 3.1$  Гц, 1C), 114.7 (дд.,  $J_{\text{CF}} = 18.0$ ,  $J_{\text{CF}} = 3.1$  Гц, 1C), 99.3 (кв.,  $J_{\text{CF}} = 27.2$ , 1C), 99.2 кв.,  $J_{\text{CF}} = 27.2$ , 1C). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  (376.5 МГц,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta_{\text{F}}$ , м.д.: –62.78 (с., 3F,  $\text{CF}_3$ ), –62.82 (с., 3F,  $\text{CF}_3$ ), –73.00 д. (д., 6F,  $^1J_{\text{P-F}} = 712$  Гц,  $\text{PF}_6$ ), –101.55 (д., 1F,  $^4J = 12.6$  Гц), –101.67 (д., 1F,  $^4J = 12.4$  Гц), –105.38 (д., 1F,  $^3J = 12.6$  Гц), –105.86 (д., 1F,  $^3J = 12.4$  Гц).

Спектр ИК (плёнка,  $\nu_{\max}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2933–2853 ( $\nu_{\text{CH}}$ ), 1600, 1567 ( $\nu_{\text{CC}}$ ), 1518, 1493 ( $\nu_{\text{CC}}$ ), 1465 ( $\nu_{\text{CC}}$ ), 1428, 1384 ( $\nu_{\text{CNC}}$ ), 1327, 1296 ( $\nu_{\text{CC}}$ ,  $\nu_{\text{CN}}$ , Phen), 1274, 1251, 1167, 1135, 1107, 1088, 1050, 991, 918, 829, 777, 721, 699, 670, 615. Масс-спектр ESI:  $m/z$  1058.1636.  $\text{C}_{46}\text{H}_{25}\text{F}_{10}\text{IrN}_7$ . Вычислено: 1058.1631  $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$ . Детальное отнесение спектров ЯМР приведено в приложении 1.

#### 4.5. Синтез комплексов Pd(II) и Ni(II)

**Общая методика получения Pd-содержащих комплексов (Г).** В круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой, помещали лиганд (**N(Py)**<sub>2</sub>, **Ru(BL1)**, **Ru(BL2)** или **Ru(BL3)**) (1 экв.),  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$  (1 экв.) и дихлорметан. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение часа. Растворитель упаривали в вакууме до общего объема 5 мл. К полученному раствору добавляли *n*-гексан (1:1 по объему), а затем отделяли выпавший осадок центрифугированием. Осадок дополнительно промывали диэтиловым эфиром и сушили на воздухе.

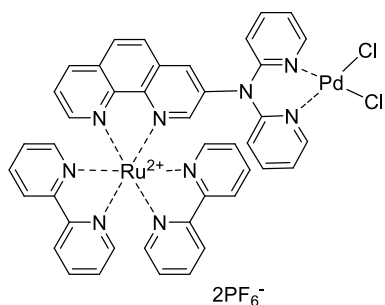
**Комплекс Pd(N(Py)<sub>2</sub>)** синтезировали по общей методике Г из **N(Py)<sub>2</sub>** (119 мг, 0.5 ммоль),



$\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$  (135 мг, 0.5 ммоль) в дихлорметане (104 мл). Желто-зеленый порошок. Выход 178 мг (88 %). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 8.93 д. (2H, <sup>3</sup>J = 7.2 Гц, H6, H6' (Py)), 7.89 т. (2H, <sup>3</sup>J = 8.9 Гц, H4, H4' (Py)), 7.30 д. (2H, <sup>3</sup>J = 7.2 Гц, H3, H3' (Py)), 7.18 т. (2H, <sup>3</sup>J = 8.9 Гц, H5, H5' (Py)), 4.24 т. (2H, <sup>3</sup>J = 5.7 Гц, CH<sub>2</sub>N), 3.79 т. (2H, <sup>3</sup>J = 5.7 Гц, CH<sub>2</sub>O), 3.42 с. (3H, CH<sub>3</sub>).

Спектр ИК (плёнка,  $\nu_{\max}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2916 (CH), 2360, 2332, 1707 (C=C), 1598 (C=C), 1576, 1487 (C=C), 1452 (C=C), 1343 (C=N), 1269, 1247 (C=C, C=N), 1195, 1167, 1151, 1057, 961, 907, 830, 782, 722, 695, 657. Элементный анализ (%):  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{OCl}_2\text{Pd}$ . C 38.42, H 3.69, N 10.34. Вычислено: C 38.29, H 3.74, N 10.07. HRMS (MALDI TOF)  $m/z$ :  $[\text{2M}-\text{Cl}]$  776.9515  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{N}_6\text{O}_2\text{Pd}_2$ , Вычислено: 776.9570.

**Комплекс [Ru(bpy)<sub>2</sub>(BL1)PdCl<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (Ru(BL1)Pd)** синтезировали по общей методике Г из



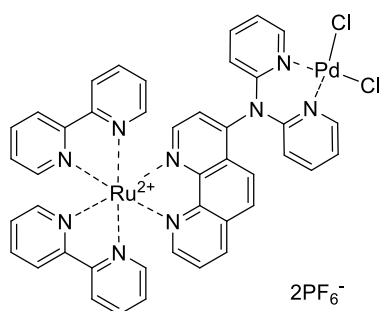
комплекса **Ru(BL1)** (40 мг, 0.04 ммоль),  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$  (10 мг, 0.04 ммоль) в дихлорметане (8 мл). Выход 42 мг (85 %). Спектр

ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 8.87 дд. (2H, <sup>3</sup>J = 5.8 Гц, <sup>4</sup>J = 1.6 Гц), 8.56 дд. (1H, <sup>3</sup>J = 8.3 Гц, <sup>4</sup>J = 1.3 Гц), 8.51 дт. (1H, <sup>3</sup>J = 8.1 Гц, <sup>4</sup>J = 1.1 Гц), 8.46 д. (1H, <sup>3</sup>J = 5.5 Гц), 8.43 д. (1H, <sup>3</sup>J = 5.6 Гц), 8.32 д. (1H, <sup>3</sup>J = 8.2), 8.16 д. (1H, <sup>3</sup>J = 9.1 Гц), 8.14 дд. (1H, <sup>3</sup>J = 7.6 Гц, <sup>4</sup>J = 1.7 Гц), 8.16 дд. (1H, <sup>3</sup>J = 7.8 Гц, <sup>4</sup>J = 1.5 Гц),

8.08 тд. (1H, <sup>3</sup>J = 8.2 Гц, <sup>4</sup>J = 1.5 Гц), 8.04 д. (1H, <sup>3</sup>J = 9.1 Гц), 8.01 д.д. (1H, <sup>3</sup>J = 5.3 Гц, <sup>4</sup>J = 1.3

Гц), 8.0 дд. (1H,  $^3J = 8.1$  Гц,  $^4J = 1.5$  Гц), 7.97 дд. (1H,  $^3J = 7.8$  Гц,  $^4J = 1.3$  Гц), 7.96 д. (1H,  $^3J = 2.5$  Гц), 7.90 тд. (1H,  $^3J = 8.3$  Гц,  $^4J = 1.5$  Гц), 7.83 ддд. (1H,  $^3J = 5.7$  Гц,  $^4J = 1.5$  Гц,  $^5J = 0.7$ ), 7.77 – 7.75 м. 3H, 7.72 ддд. (1H,  $^3J = 5.6$  Гц,  $^4J = 1.5$  Гц,  $^5J = 0.7$ ), 7.69 ддд. (1H,  $^3J = 5.6$  Гц,  $^4J = 1.5$  Гц,  $^5J = 0.7$ ), 7.64 ддд. (1H,  $^3J = 6.0$  Гц,  $^4J = 1.8$  Гц,  $^5J = 0.9$ ), 7.61 дд. (1H,  $^3J = 5.9$  Гц,  $^4J = 1.5$  Гц), 7.8 дд. (1H,  $^3J = 5.8$  Гц,  $^4J = 1.4$  Гц), 7.44 ддд. (1H,  $^3J = 7.7$  Гц,  $^3J = 5.6$  Гц,  $^4J = 1.3$ ), 7.35 ддд. (1H,  $^3J = 7.6$  Гц,  $^3J = 5.6$  Гц,  $^4J = 1.3$ ), 7.28 ддд. (1H,  $^3J = 7.6$  Гц,  $^3J = 5.6$  Гц,  $^4J = 1.3$ ), 7.22 ддд. (1H,  $^3J = 7.6$  Гц,  $^3J = 5.6$  Гц,  $^4J = 1.3$ ), 7.11 д. (1H,  $^3J = 2.5$  Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100.6 МГц,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.: 157.3, 156.9, 156.7, 156.6, 154.3, 152.3, 152.22, 152.0, 151.9, 149.2, 147.6, 143.5, 143.4, 142.9, 139.9, 137.9, 137.8, 137.5, 136.9, 131.2, 130.1, 129.2, 128.0, 127.6, 127.5, 127.4, 125.9, 125.5, 124.6, 124.2, 123.9, 119.4. Спектр ИК (плёнка,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2360 (CH), 1582 (C=C), 1563 (C=C), 1470 (C=C), 1435 (C=C), 1350 (C=N), 1265, 1245 (C=C, C=N), 885, 834, 772, 747, 714, 641. Масс-спектр MALDI-TOF:  $m/z$  1083.9815.  $\text{C}_{42}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{F}_6\text{N}_9\text{PPdRu}$ . Вычислено: 1083.9789  $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$ .

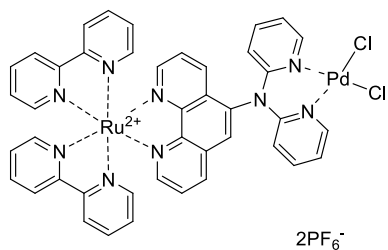
**Комплекс  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BL2})\text{PdCl}_2](\text{PF}_6)_2$  ( $\text{Ru}(\text{BL2})\text{Pd}$ )** синтезировали по общей методике Г из



комплекса **Ru(BL2)** (52 мг, 0.05 ммоль),  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$  (13 мг, 0.05 ммоль) в дихлорметане (9 мл). Выход 45 мг (86 %). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 9.42 д. (1H,  $^3J = 9.1$  Гц), 8.81 ддд. (2H,  $^3J = 5.9$  Гц,  $^4J = 1.7$  Гц,  $^5J = 0.5$  Гц), 8.63 дд. (1H,  $^3J = 8.3$  Гц,  $^4J = 1.2$  Гц), 8.58 дт. (1H,  $^3J = 8.2$  Гц,  $^4J = 1.0$  Гц), 8.54 д. (2H,  $^3J = 8.2$  Гц), 8.50 дт. (1H,  $^3J = 8.2$  Гц,  $^4J = 1.0$  Гц),

8.37 д. (1H,  $^3J = 5.74$  Гц), 8.38 д. (1H,  $^3J = 9.1$  Гц), 8.33 д. (1H,  $^3J = 5.74$  Гц), 8.18 дд. (1H,  $^3J = 5.2$  Гц,  $^4J = 1.3$  Гц), 8.14 тд. (1H,  $^3J = 7.9$  Гц,  $^4J = 1.5$  Гц), 8.11 тд. (1H,  $^3J = 7.9$  Гц,  $^4J = 1.5$  Гц), 8.05 тд. (1H,  $^3J = 7.9$  Гц,  $^4J = 1.5$  Гц), 8.01 тд. (1H,  $^3J = 7.9$  Гц,  $^4J = 1.5$  Гц), 7.89 ддд. (1H,  $^3J = 5.7$  Гц,  $^4J = 1.7$  Гц,  $^5J = 0.7$  Гц), 7.86 дд. (1H,  $^3J = 7.1$  Гц,  $^4J = 1.8$  Гц), 7.84 дд. (1H,  $^3J = 7.1$  Гц,  $^4J = 1.8$  Гц), 7.81-7.77 м. (2H), 7.64 ддд. (1H,  $^3J = 5.7$  Гц,  $^4J = 1.7$  Гц,  $^5J = 0.5$  Гц), 7.57 ддд. (1H,  $^3J = 5.7$  Гц,  $^4J = 1.7$  Гц,  $^5J = 0.5$  Гц), 7.52-7.45 м. (2H), 7.33 дд. (1H,  $^3J = 5.9$  Гц,  $^4J = 1.2$  Гц), 7.31 дд. (1H,  $^3J = 5.9$  Гц,  $^4J = 1.2$  Гц), 7.29-7.23 м. (4H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100.6 МГц,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.: 157.3, 157.2, 156.9, 156.9, 154.0, 153.4, 152.6, 152.3, 152.2, 151.9, 151.8, 150.7, 147.8, 144.0, 141.5, 138.1, 138.0, 137.9, 137.0, 131.3, 130.0, 129.9, 128.2, 127.7, 127.6, 127.6, 127.5, 126.8, 124.3, 124.2, 123.2, 122.1, 118.3. Спектр ИК (плёнка,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2400 (CH), 1596 (C=C), 1466 (C=C), 1428 (C=C), 1323 (C=N), 1271, 1239 (C=C, C=N), 1221, 1164, 831, 761, 673. Масс-спектр MALDI-TOF:  $m/z$  1083.9821.  $\text{C}_{42}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{F}_6\text{N}_9\text{PPdRu}$ . Вычислено: 1083.9789  $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$ .

**Комплекс [Ru(bpy)<sub>2</sub>(BL3)PdCl<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (Ru(BL3)Pd)** синтезировали по общей методике Г из



2PF<sub>6</sub><sup>-</sup>

**Ru(BL3)** (40 мг, 0.04 ммоль), Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 мг, 0.04

ммоль) в дихлорметане (8 мл). Выход 42 мг (86 %). Спектр

ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, CD<sub>3</sub>CN) δ<sub>H</sub>, м.д.: 9.91 д. (1H, <sup>3</sup>J = 8.8 Гц),

9.01 с. (1H), 8.91 ддд. (2H, <sup>3</sup>J = 5.9 Гц, <sup>4</sup>J = 1.8 Гц, <sup>5</sup>J = 0.6 Гц),

8.81 дд. (1H, <sup>3</sup>J = 8.3 Гц, <sup>4</sup>J = 1.3 Гц), 8.55 д. (1H, <sup>3</sup>J = 8.2 Гц),

8.54 д. (1H, <sup>3</sup>J = 8.2 Гц), 8.51 д. (1H, <sup>3</sup>J = 8.0 Гц), 8.50 д. (1H, <sup>3</sup>J

= 8.0 Гц), 8.24 дд. (1H, <sup>3</sup>J = 5.3 Гц, <sup>4</sup>J = 1.3 Гц), 8.18 дд. (1H, <sup>3</sup>J = 5.3 Гц, <sup>4</sup>J = 1.2 Гц), 8.13 тд.

(1H, <sup>3</sup>J = 8.0 Гц, <sup>4</sup>J = 1.5 Гц), 8.11 тд. (1H, <sup>3</sup>J = 8.0 Гц, <sup>4</sup>J = 1.5 Гц), 8.02 тд. (2H, <sup>3</sup>J = 8.0 Гц, <sup>4</sup>J =

1.5 Гц), 7.89 – 7.81 м. (6H), 7.63 дд. (1H, <sup>3</sup>J = 5.6 Гц, <sup>4</sup>J = 0.7 Гц), 7.61 дд. (1H, <sup>3</sup>J = 5.6 Гц, <sup>4</sup>J =

0.7 Гц), 7.50 – 7.43 м. (2H), 7.40 д. (2H, <sup>3</sup>J = 8.6 Гц), 7.32 – 7.21 м. (4H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (100.6

МГц, CD<sub>3</sub>CN) δ<sub>C</sub>, м.д.: 157.2, 156.9, 156.9, 154.2, 153.6, 152.4, 152.3, 151.9, 151.9, 151.0, 149.5,

148.0, 141.2, 138.0, 137.9, 137.7, 135.4, 133.5, 132.7, 130.5, 130.0, 127.6, 127.5, 126.9, 126.7,

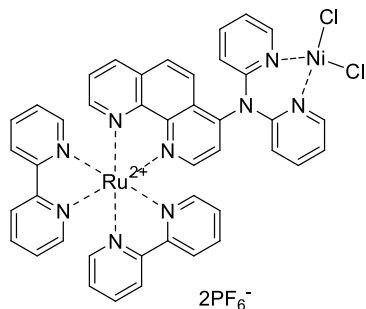
124.3, 124.2, 121.5. Спектр ИК (плёнка, ν<sub>max</sub>, см<sup>-1</sup>): 2360 (CH), 1598 (C=C), 1576, 1487, 1452

(C=C), 1428 (C=C), 1343 (C=N), 1269, 1247 (C=C, C=N), 1195, 1167, 1151, 1119, 1077, 961,

907, 830, 782, 751, 737, 695, 657. Масс-спектр MALDI-TOF: m/z 1083.9812.

C<sub>42</sub>H<sub>31</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>6</sub>N<sub>9</sub>PPdRu. Вычислено: 1083.9789 [M–PF<sub>6</sub>].

**Комплекс [Ru(bpy)<sub>2</sub>(BL2)NiCl<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (Ru(BL2)Ni).** В стеклянную вials (4 мл),



2PF<sub>6</sub><sup>-</sup>

снабженную магнитной мешалкой внесли, NiCl<sub>2</sub>•glyme (4 мг,

0.019 ммоль) и 1 мл сухого CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. К полученной суспензии при

перемешивании добавили раствор **Ru(BL2)** (20 мг, 0.019 ммоль)

в 1 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Вials закрыли крышкой, смесь перемешивали

при комнатной температуре 48 часов. Полученную смесь

упарили в вакууме, получив целевой продукт в виде оранжевого

порошка. Выход 16 мг (67%). Спектр ИК (плёнка, ν<sub>max</sub>, см<sup>-1</sup>): 3082, 3000–2820 (C–H), 1602,

1585, 1569, 1515, 1466 (C=C), 1446 (C=C), 1429 (C=C), 1415 (C=C), 1350 (C–N), 1321 (C–N),

1268, 1241, 1223, 1160, 1125, 1109, 1091, 1068, 1050, 1025, 993, 828, 761, 728, 698, 671, 618.

Элементный анализ (%): {C<sub>42</sub>H<sub>31</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>12</sub>N<sub>9</sub>NiP<sub>2</sub>Ru}•6.5H<sub>2</sub>O}. С 38.93, Н 4.31, N 9.75.

Вычислено: С 38.82, Н 3.41, N 9.70. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, CD<sub>3</sub>CN) приведен в

приложении 1.

#### 4.6. Изучение спектральных свойств

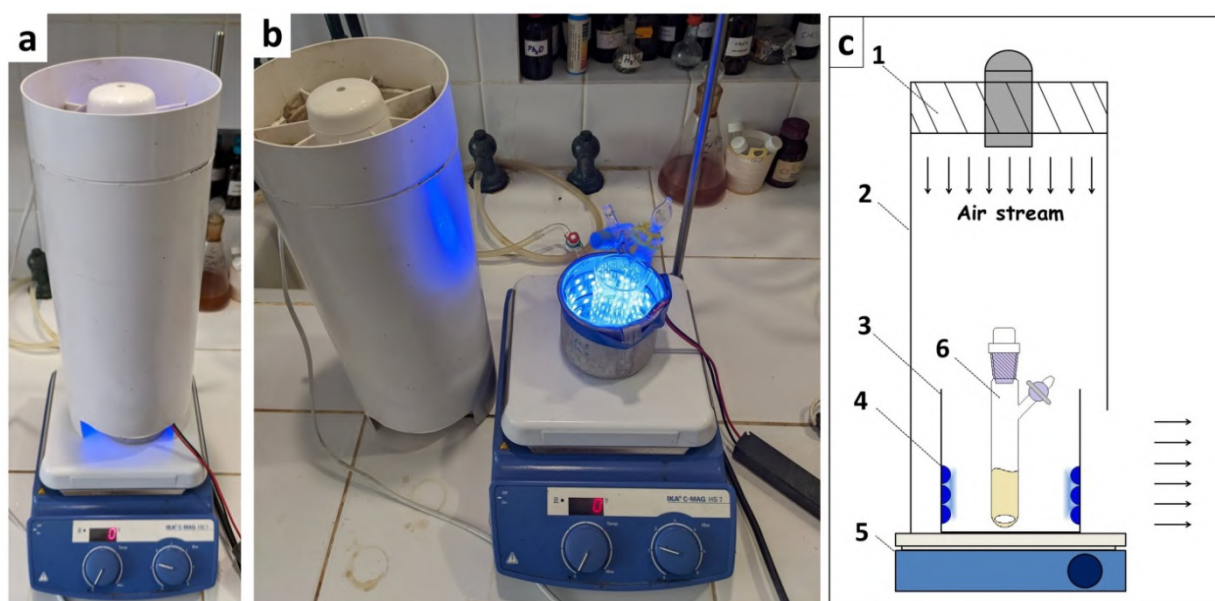
Спектральные свойства исследовали в ацетонитриле (HPLC). Для измерения коэффициентов поглощения и квантовых выходов люминесценции в мерных колбах (5, 10 и 25 мл) готовили стандартные растворы комплексов. Спектры регистрировали в кварцевой кювете с длиной оптического пути 1 см при комнатной температуре. Спектры поглощения регистрировали на приборе Hitachi UV-2900 (источники излучения – лампа накаливания и дейтериевая лампа). Спектры флуоресценции регистрировали на приборе Horiba Jobin Yvon Fluoromax-2 (источник возбуждения – ксеноновая лампа), измерения проводили при длинах волн возбуждающего излучения 450 нм (для Ru-комплексов) или 420 нм (для Ir-комплексов) при ширине оптической щели 3 нм. Растворы комплексов дегазировали барботированием аргона непосредственно перед регистрацией спектра флуоресценции. Площадь пика в спектре флуоресценции рассчитывали путём интегрирования методом трапеций при помощи программы DataMax. Квантовый выход измеряли по стандартной методике с использованием Ru(bpy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (Φ = 0.094(4)) в качестве стандарта. Для расчета использовали формулу

$$\Phi_x = \Phi_{st} \times ((F_x \times A_{st} \times \eta_x^2) / (F_{st} \times A_x \times \eta_{st}^2)),$$

где Φ<sub>x</sub> и Φ<sub>st</sub> – квантовый выход люминесценции образца и стандарта, соответственно; A – оптическая плотность (в диапазоне 0.01–0.1 на длине волны возбуждения), F – площадь под кривой спектра испускания, η – показатель преломления растворителя (при 293 К), используемого при измерениях, а индексы st и x обозначают стандартное и исследуемое соединения соответственно. Для каждого образца использовали минимум 5 точек.

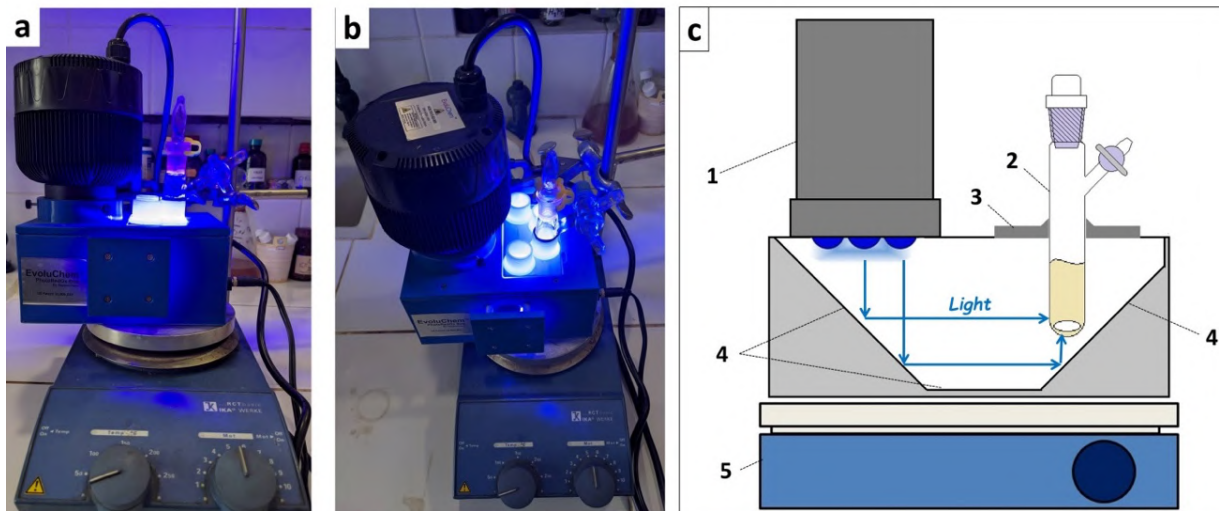
#### 4.7. Описание фотореакторов

**Условия А. Фотореактор (12 Вт)** состоит из алюминиевого стакана ( $d = 110$  мм), внутри которого находится синяя светодиодная лента ( $\lambda_{\text{max}} = 455$  нм, LP SMD 5050, IP65, 12В, 12 Вт, 455 нм), и ПВХ-трубы с электровентилятором мощностью 16 Вт (поток воздуха  $188$  м<sup>3</sup>/ч), обеспечивающим достаточное охлаждение реакционной смеси и поддержание температуры  $25$  °С (рис. 1). Общая мощность фотореактора, рассчитанная в соответствии с техническими характеристиками ленты, составляет 12 Вт: 14.4 Вт (60 диодов) на 1 м, длина используемого отрезка ленты — 0.82 м (50 диодов).



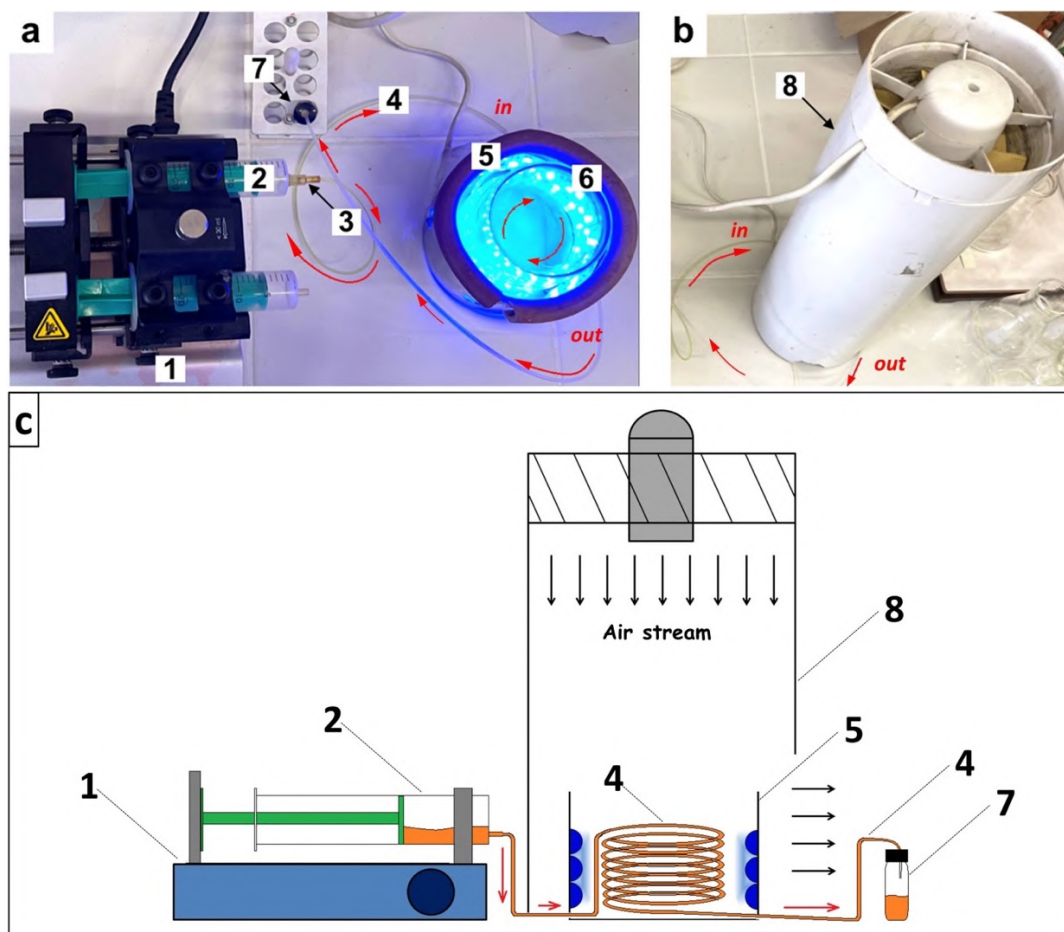
**Рисунок 1.** Фотореактор (условия А, 12 Вт): **а** – вид фотореактора спереди; **б** – сосуд Шленка между светодиодами; **с** – схематическое изображение установки фотореактора; **1** – электрический вентилятор (16 Вт,  $188$  м<sup>3</sup>/ч); **2** – пластиковая защитная трубка ( $d = 150$  мм,  $h = 500$  мм); **3** – алюминиевый стакан ( $d = 110$  мм); **4** – синяя светодиодная лента (LP SMD 5050, 300 светодиодов, IP65, 12 В, 12 Вт, 455 нм); **5** – магнитная мешалка (IKA® C-Mag HS 7); **6** – герметичный сосуд Шленка.

**Условия В. Фотореактор (30 Вт)** был приобретен у компании HeratoChem:  $\lambda_{\text{макс}} = 450 \text{ нм}$ , мощность 30 Вт (рис. 2). Температура реакционной смеси после 24 часов облучения составляла 30 °С.



**Рисунок 2.** Фотореактор (Условия В, 30 Вт) (Photoredox box): **a, b** – вид фотореактора спереди; **c** – схематическое изображение установки фотореактора; **1** – источник света (синий светодиод Heratochem® 30 Вт); **2** – герметичный сосуд Шленка; **3** – пластиковый держатель для трубки; **4** – отражатели; **5** – магнитная мешалка (IKA® RCT basic).

**Фотореактор для проведения реакций «в потоке»** состоит из установки для облучения (12 Вт, 455 нм, см. условия А) с 16-ваттным электрическим вентилятором и прозрачной трубки из PTFE, скрученной в спираль и помещенной в зону облучения. Прозрачная трубка из PTFE (внутр. диаметр = 1 мм, общий объем 2.36 мл) намотана плотной спиралью вокруг стеклянного прозрачного стакана, размещенного внутри фотореактора, и соединена со шприцем в шприцевом насосе (Cole-Parmer®) через адаптер для картриджа флэш-хроматографии и приемную стеклянную вialу с силиконовой септой. Перед реакцией система была заполнялась сухим аргоном. Схема и фотография установки приведены на рисунке 3.



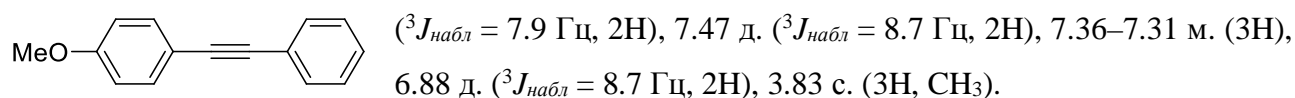
**Рисунок 3.** Установка (12 Вт) для проведения реакций «в потоке»: **а** – вид сверху на установку фотореактора; **б** – фотореактор, закрытый пластиковой защитной трубой с вентилятором; **с** – схематическое изображение проточного фотореактора: **1** – шприцевой насос Cole-Parmer®; **2** – пластиковый шприц (20 мл); **3** – адаптер для картриджа флэш-хроматографии; **4** – трубка из PTFE, длина = 3 м, внутр. диаметр = 1 мм; **5** – алюминиевая трубка ( $d = 110$  мм) со светодиодной лентой (синяя, LP SMD 5050, 300 светодиодов, IP65, 12В, 12 Вт, 455 нм); **6** – стеклянный стакан; **7** – приемная стеклянная виала; **8** – пластиковая защитная трубка ( $d = 150$  мм,  $h = 500$  мм) с электрическим вентилятором (16 Вт,  $188 \text{ м}^3/\text{ч}$ ).

#### 4.8. Реакция Соногасиры под действием видимого света

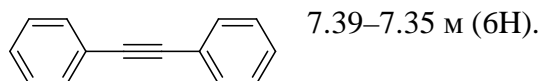
**Общая методика проведения реакции Соногасиры под действием видимого света (Д).** В сосуд Шлёнка, снабженный магнитной мешалкой, вносили *n*-йоданизол (0.1 ммоль) и катализатор **Ru(BL)Pd** (1 мольн.%) или **Ru(bpy)** и **(NPy<sub>2</sub>)Pd**. (1/1 мольн.%), а также фосфиновый лиганд (2 мольн.%). Сосуд заполняли аргоном и вносили через септу ДМФА (2 мл), триэтиламин (0.5 мл) и арилацетилен (0.12 ммоль). В случае, если арилацетилен был твердым, его вносили вместе с арилгалогенидом. Реакционную смесь при перемешивании

облучали синим светом (условия **A**) в течение заданного времени. Из реакционной смеси отбирали пробы (50–70 мкл), разбавляли  $\text{CDCl}_3$  и анализировали с помощью спектроскопии  $^1\text{H}$  ЯМР. Для выделения продуктов реакционную смесь упаривали, а остаток хроматографировали на силикагеле. Полученные 1-метокси-4-(фенилэтинил)бензол, 1,2-дифенилацетилен, 1-(4-(фенилэтинил)фенил)этанон и метил-3-(фенилэтинил)бензоат являются известными соединениями, и их спектральные данные соответствуют литературным [204].

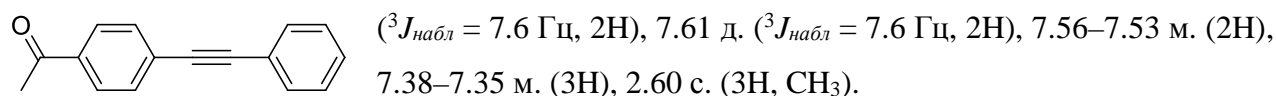
**1-Метокси-4-(фенилэтинил)бензол (3a).** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 7.51 дд.



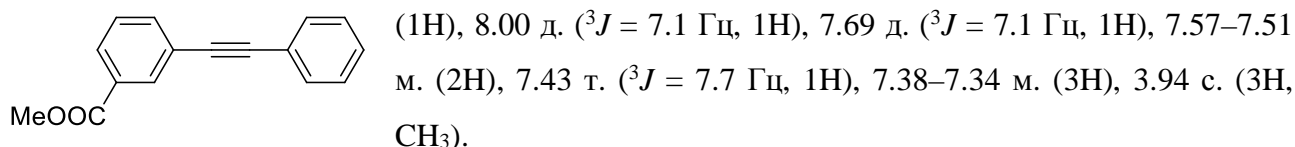
**1,2-Дифенилацетилен (3b).** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 7.58–7.56 м (4H),



**1-(4-(Фенилэтинил)фенил)этанон (3c).** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 7.94 д.



**Метил-3-(фенилэтинил)бензоат (3d).** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 8.20 с.



#### 4.9. Ni/фоторедокс-катализируемое сульфонилирование галогенаренов

**Общая методика Ni/фоторедокс-катализируемого сочетания арилгалогенидов с арилсульфинатами натрия (E).** В сосуд Шленка (10 мл), снабженный магнитной мешалкой, вносили арилиодид или арильбромид (0.2 ммоль), арилсульфинат натрия (2 экв.), **Ru(BL2)** (0.1 мол.%) и  $\text{NiCl}_2 \cdot \text{glyme}$  (10 мол.%). Сосуд трижды вакуумировали и заполняли сухим аргоном. Затем добавляли  $\text{Bu}_3\text{N}$  (20 мольн.%) и ДМСО (1 мл). Реакционную смесь дегазировали, используя технику “freeze-pump-thaw” («замораживание–откачка–оттаивание», три цикла), и перемешивали под действием облучения (условия **A** или **B**) в

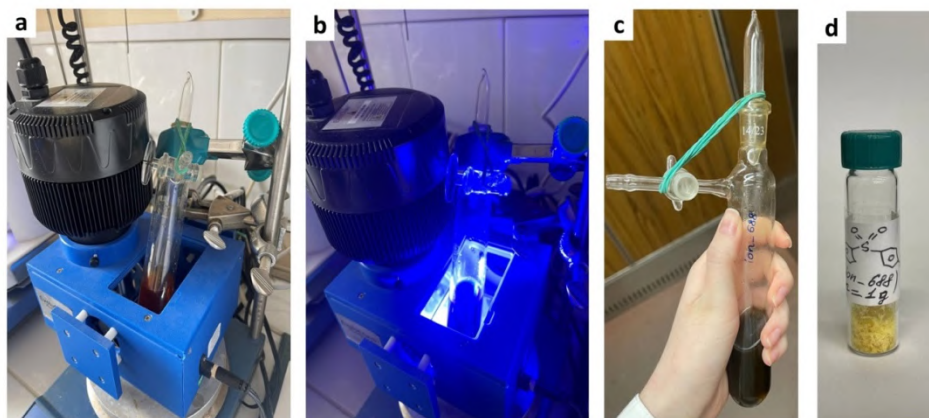
течение 24–96 ч. Затем смесь разбавляли водой (около 15 мл) и экстрагировали продукты  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $2 \times 15$  мл). Объединенные органические вытяжки последовательно промывали насыщенным  $\text{NaCl}$  (15 мл) и водой (15 мл), затем сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали в вакууме. Остаток хроматографировали на силикагеле.

*Примечание:* барботирование аргона в течение 5–7 мин в реакционную смесь приводило к тому же результату, что и техника “freeze-pump-thaw” («замораживание–откачка–оттаивание»); однако, отказ от любого из способов дегазации снижает выход в 1.5 раза, в случае модельной реакции сульфонирования *n*-йоданизола.

**Синтез соединения 5a под действием солнечного света.** В сосуд Шленка (10 мл), снабженный магнитной мешалкой, загружали *n*-йоданизол (0.1 ммоль, 23 мг), фенилсульфинат натрия (0.2 ммоль, 33 мг) и  $\text{NiCl}_2 \cdot \text{glyme}$  (10 мольн.%, 2 мг). Сосуд трижды вакуумировали и заполняли сухим аргоном. Затем добавили **Ru(BL2)** (0.1 мольн.%),  $\text{V}_3\text{N}$  (20 мольн.%, 5 мкл) и ДМСО (1 мл). Сосуд закрыли септой, через реакционную смесь барботировали сухой аргон, а затем барботировали аргон через иглу в течение 5–7 минут. Затем реакционную смесь перемешивали в течение 3 дней (приблизительно 36 часов под действием солнечного света) на подоконнике. Реакционная смесь была выставлена на солнечный свет (5–8 сентября 2023 г., Москва, окно 5 этажа с южной стороны, ясное небо при максимальной внешней температуре 24 °C) в течение 3 дней (общее время облучения солнечным светом составило приблизительно 36 часов). Выход по спектру ЯМР  $^1\text{H}$  составил 84%. Выход после колоночной хроматографии (элюент:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) составил 19.5 мг (78%).

#### *Масштабирование синтеза диарилсульфона 5a*

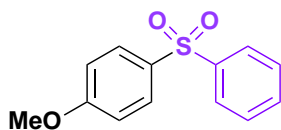
В сосуд Шленка (100 мл), снабженный магнитной мешалкой, помещали *n*-йоданизол (4.27 ммоль, 1.0 г), фенилсульфинат натрия (8.55 ммоль, 1.4 г), **Ru(BL2)** (0.1 мол.%, 4.5 мг) и  $\text{NiCl}_2 \cdot \text{glyme}$  (10 мол.%, 94 мг). Сосуд трижды вакуумировали и заполняли сухим аргоном. Затем добавляли  $\text{V}_3\text{N}$  (20 мол.%, 158 мг) и ДМСО (20 мл). В реакционную смесь барботировали сухой аргон в течение 15 минут и перемешивали при облучении (синие светодиоды 30 Вт, рис. 4) в течение 24 ч. Затем смесь разбавляли водой (около 50 мл) и экстрагировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $2 \times 50$  мл). Объединенные органические вытяжки последовательно промывали насыщенным раствором  $\text{NaCl}$  (50 мл) и водой (50 мл), затем сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали в вакууме. Остаток хроматографировали на силикагеле (элюент:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Продукт был получен в виде желтого твердого вещества (1.00 г, 94%) (рис. 4).



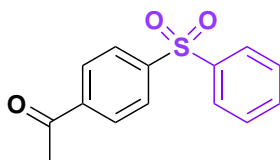
**Рисунок 4.** Эксперимент в граммовом масштабе: **a**, **b** – вид фотореактора спереди (Photoredox box, 450 нм, 30 Вт); **c** – реакционная смесь после завершения реакции; **d** – чистый продукт **5a** после флэш-хроматографии.

#### Характеризация выделенных продуктов

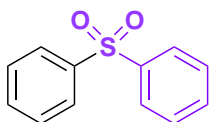
**1-Метокси-4-(фенилсульфонил)бензол (5a)** [125] был получен из *p*-йоданизола (47 мг, 0.2 ммоль) и фенилсульфината натрия (66 мг, 0.4 ммоль) в соответствии с общей методикой **Е**, условия облучения **А**, 24 ч. Элюент  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Выход 47 мг (95%); белое твердое вещество. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 3.83 (с, 3H), 6.96 (д,  $^3J_{\text{набл}} = 8.8$  Гц, 2H), 7.44–7.59 (м, 3H), 7.86–7.93 (м, 4H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100.6 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.: 55.6 (1C), 114.5 (2C), 127.3 (2C), 129.8 (2C), 129.9 (2C), 132.8 (1C), 133.1 (1C), 142.3 (1C), 163.3 (1C). Спектры ЯМР соответствуют данным литературы.



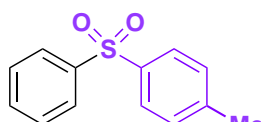
**1-(4-(Фенилсульфонил)фенил)этан-1-он (5b)** [125] был получен из 4-иодацетофенона (49 мг, 0.2 ммоль) и фенилсульфината натрия (66 мг, 0.4 ммоль) в соответствии с общей методикой **Е**, условия облучения **А**, 24 ч. Элюент  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Выход 41 мг (80%); белое твердое вещество. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 2.61 (с, 3H), 7.49–7.54 (м, 2H), 7.59 (т,  $^3J = 7.5$  Гц, 1H), 7.94–7.97 (м, 2H), 8.00–8.07 (м, 4H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100.6 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.: 26.9 (1C), 127.4 (2C), 128.0 (2C), 129.1 (2C), 129.5 (2C), 133.7 (2C), 140.4 (1C), 140.8 (1C), 145.4 (1C), 196.6 (1C). Спектры ЯМР соответствуют данным литературы.



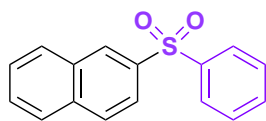
**Дифенилсульфон (5c)** [125] был получен из иодбензола (41 мг, 0.2 ммоль) и фенилсульфината натрия (66 мг, 0.4 ммоль) в соответствии с общей методикой **Е**, условия облучения **А**, 24 ч. Элюент  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Выход 33 мг (75%); белое твердое вещество. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 7.47–7.59 (м, 6H), 7.92–7.99 (м, 4H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100.6 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.: 127.7 (4C), 129.3 (4C), 133.2 (2C), 141.6 (2C). Спектры ЯМР соответствуют данным литературы.



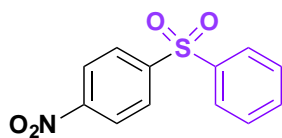
**1-Метил-4-(фенилсульфонил)бензол (5d)** [205] был получен из иодбензола (41 мг, 0.2 ммоль) и *n*-толилсульфината натрия (72 мг, 0.4 ммоль) в соответствии с общей методикой **Е**, условия облучения **А**, 24 ч. Элюент  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Выход 42 мг (90%); бесцветное/бледно-желтое твердое вещество. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 2.39 (с, 3H), 7.23–7.32 (м, 2H), 7.45–7.58 (м, 3H), 7.79–7.86 (м, 2H), 7.93 (д,  $^3J_{\text{набл}} = 7.9$  Гц, 2H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (100.6 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 21.6 (1C), 127.5 (2C), 127.7 (2C), 129.2 (2C), 130.0 (2C), 133.0 (1C), 138.6 (1C), 142.0 (1C), 144.2 (1C). Спектры ЯМР соответствуют данным литературы.



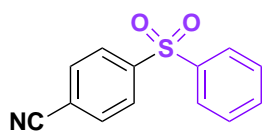
**2-(Фенилсульфонил)нафталин (5e)** [127] был получен из 2-бромнафталина (42 мг, 0.2 ммоль) и фенилсульфината натрия (66 мг, 0.4 ммоль) в соответствии с общей методикой **Е**, условия облучения **В**, 40 ч. Элюент  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Выход 42 мг (81%); белое твердое вещество. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 7.48–7.57 (м, 3H), 7.60–7.65 (м, 2H), 7.85–7.89 (м, 2H), 7.93 (д,  $^3J = 8.7$  Гц, 1H), 7.97–8.03 (м, 3H), 8.59 (с, 1H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100.6 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.: 122.7 (1C), 127.6 (1C), 127.7 (2C), 127.9 (1C), 129.1 (1C), 129.2 (1C), 129.3 (2C), 129.4 (1C), 129.6 (1C), 132.2 (1C), 133.0 (1C), 134.9 (1C), 138.2 (1C), 141.6 (1C). Спектры ЯМР соответствуют данным литературы.



**1-Нитро-4-(фенилсульфонил)бензол (5f)** [127] был получен из 4-нитроидбензола (50 мг, 0.2 ммоль) и фенилсульфината натрия (66 мг, 0.4 ммоль) в соответствии с общей методикой **Е**, условия облучения **А**, 24 ч. Элюент петролейный эфир :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1). Выход 26 мг (50%); белое твердое вещество. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 7.54–7.58 (м, 2H), 7.64 (т,  $^3J = 7.4$  Гц, 1H), 7.95–7.99 (м, 2H), 8.13 (д,  $^3J_{\text{набл}} = 8.8$  Гц, 2H), 8.34 (д,  $^3J_{\text{набл}} = 8.8$  Гц, 2H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100.6 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.: 124.5 (2C), 128.0 (2C), 129.0 (2C), 129.7 (2C), 134.1 (1C), 140.0 (1C), 147.3 (1C), 150.3 (1C). Спектры ЯМР соответствуют данным литературы.



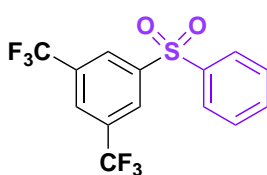
**4-(Фенилсульфонил)бензонитрил (5g)** [125] был получен из 4-иодбензонитрила (46 мг, 0.2



ммоль) и фенилсульфината натрия (66 мг, 0.4 ммоль) в соответствии с общей методикой **Е**, условия облучения **А**, 24 ч. Элюент петролейный эфир- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1). Выход 48 мг (95%); белое твердое вещество.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 7.51–7.57 (м, 2H), 7.63 (т,  $^3J = 8.3$  Гц, 1H), 7.80 (д,  $^3J_{\text{набл}} = 8.5$  Гц, 2H), 7.93–7.96 (м, 2H), 8.05 (д,  $^3J_{\text{набл}} = 8.5$  Гц, 2H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100.6 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.: 117.0 (1C), 117.1 (1C), 127.9 (2C), 128.2 (2C), 129.6 (2C), 133.0 (2C), 134.0 (1C), 140.0 (1C), 145.8 (1C). Спектры ЯМР соответствуют данным литературы.

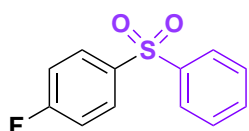
**1-(Фенилсульфонил)-3,5-бис(трифторметил)бензол (5h)** [205] был получен из 1-бром-3,5-



бис(трифторметил)бензола (59 мг, 0.2 ммоль) и фенилсульфината натрия (66 мг, 0.4 ммоль) в соответствии с общей методикой **Е**, условия облучения **В**, 40 ч. Элюент  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Выход 51 мг (72%); белое твердое вещество. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.:

7.57–7.61 (м, 2H), 7.67 (т,  $^3J = 7.4$  Гц, 1H), 7.98–8.01 (м, 2H), 8.05 (с, 1H), 8.38 (с, 2H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100.6 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.: 126.8 (кв,  $^1J(\text{C-F}) = 274.8$  Гц, 2C), 127.0 (септет,  $^3J(\text{C-F}) = 3.5$  Гц, 1C), 128.0 (кв,  $^3J(\text{C-F}) = 4.0$  Гц, 2C), 128.0 (2C), 129.9 (2C), 133.0 (1C), 132.2 (кв,  $^2J(\text{C-F}) = 34.0$  Гц, 2C), 134.3 (1C), 139.6 (1C), 144.6 (1C). Спектры ЯМР соответствуют данным литературы.

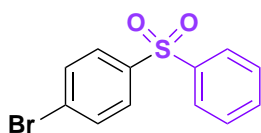
**1-Фтор-4-(фенилсульфонил)бензол (5i)** [125] был получен из 1-бром-4-фторбензола (35 мг,



0.2 ммоль) и фенилсульфината натрия (66 мг, 0.4 ммоль) в соответствии с общей методикой **Е**, условия облучения **В**, 40 ч. Элюент петролейный эфир :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1). Выход 35 мг (74%); белое твердое

вещество. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 7.18 (дд,  $^3J(\text{H-H}) = ^3J(\text{H-F}) = 8.5$  Гц, 2H), 7.48–7.54 (м, 2H), 7.57 (т,  $^3J = 6.2$  Гц, 1H), 7.92–7.99 (м, 4H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100.6 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.: 116.7 (д,  $^2J(\text{C-F}) = 22.9$  Гц, 2C), 127.6 (2C), 129.4 (2C), 130.6 (д,  $^3J(\text{C-F}) = 9.9$  Гц, 2C), 133.4 (1C), 137.6 (1C), 141.6 (1C), 164.2, 166.7 (д,  $^1J(\text{C-F}) = 258.9$  Гц, 1C). Спектры ЯМР соответствуют данным литературы.

**1-Бром-4-(фенилсульфонил)бензол (5j)** [206] был получен из 1-бром-4-иодбензола (57 мг,

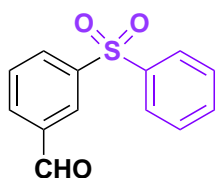


0.2 ммоль) и фенилсульфината натрия (43 мг, 0.26 ммоль) в соответствии с общей методикой **Е**, условия облучения **В**, 24 ч.

Элюент  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Выход 27 мг (46%); белое твердое вещество. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 7.49–7.54 (м, 2H), 7.57 (т,  $^3J = 7.6$  Гц, 1H), 7.63 (д,  $^3J_{\text{набл}} =$

8.7 Гц, 2H), 7.80 (д,  $^3J_{набл} = 8.7$  Гц, 2H), 7.92–7.95 (м, 2H). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (100.6 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta_C$ , м.д.: 127.7 (2C), 128.5 (1C), 129.2 (2C), 129.4 (2C), 132.6 (2C), 133.5 (1C), 140.7 (1C), 141.1 (1C). Данные спектров ЯМР соответствуют литературным.

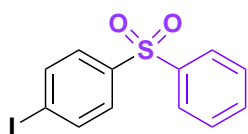
**3-(Фенилсульфонил)бензальдегид (5k)** [126] был получен из 3-иодбензальдегида (46 мг, 0.2



ммоль) и фенилсульфината натрия (66 мг, 0.4 ммоль) в соответствии с общей методикой **Е**, условия облучения **А**, 24 ч. Элюент  $CH_2Cl_2$ . Выход 25 мг (50%); белое твердое вещество. Спектр ЯМР  $^1H$  (400 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta_H$ , м.д.: 7.38–7.33 (м, 3H), 7.41–7.46 (м, 3H), 7.51 (д,  $^3J = 7.7$  Гц, 1H), 7.70

(д,  $^3J = 7.7$  Гц, 1H), 7.76 (с, 1H), 9.94 (с, 1H). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (100.6 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta_C$ , м.д.: 127.6 (1C), 128.1 (1C), 129.4 (1C), 129.6 (2C), 130.6 (1C), 132.4 (2C), 135.3 (1C), 136.6 (1C), 137.1 (1C), 138.8 (1C), 191.6 (1C). Данные спектров ЯМР соответствуют литературным.

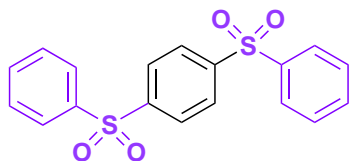
**1-Иод-4-(фенилсульфонил)бензол (5l)** [207] был получен из 1,4-дииодбензола (66 мг, 0.2



ммоль) и фенилсульфината натрия (50 мг, 0.3 ммоль) в соответствии с общей методикой **Е**, условия облучения **А**, 24 ч. Элюент петролейный эфир :  $CH_2Cl_2$  (1:1). Выход 20 мг (31%); белое твердое вещество;

очистка хроматографией Спектр ЯМР  $^1H$  (400 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta_H$ , м.д.: 7.50–7.53 (м, 2H), 7.58 (т,  $^3J = 7.3$  Гц, 1H), 7.64–7.66 (м, 2H), 7.85–7.87 (м, 2H), 7.92–7.94 (м, 2H). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (100.6 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta_C$ , м.д.: 101.0 (1C), 127.3 (2C), 129.1 (2C), 129.4 (2C), 133.4 (1C), 138.6 (2C), 141.1 (1C), 141.3 (1C). Данные спектров ЯМР соответствуют литературным.

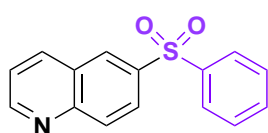
**1,4-Бис(фенилсульфонил)бензол (5m)** [208] был получен из 1,4-дииодбензола (66 мг, 0.2



ммоль) и фенилсульфината натрия (132 мг, 0.8 ммоль) в соответствии с общей методикой **Е**, условия облучения **А**, 24 ч. Элюент  $CH_2Cl_2$ . Выход 62 мг (87%); белое твердое вещество.

Спектр ЯМР  $^1H$  (400 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta_H$ , м.д.: 7.51–7.55 (м, 4H), 7.61 (т,  $^3J = 7.4$  Гц, 2H), 7.91–7.95 (м, 4H), 8.05 (с, 4H). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (100.6 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta_C$ , м.д.: 128.0 (4C), 128.6 (4C), 129.6 (4C), 133.9 (2C), 140.1 (2C), 146.1 (2C). Данные спектров ЯМР соответствуют литературным.

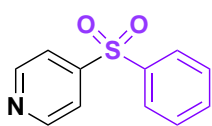
**6-(Фенилсульфонил)хинолин (5n)** [209] был получен из 6-бромхинолина (42 мг, 0.2 ммоль)



и фенилсульфината натрия (66 мг, 0.4 ммоль) в соответствии с общей методикой **Е**, условия облучения **В**, 40 ч. Элюент  $CH_2Cl_2$  : MeOH

(50:1). Выход 36 мг (66%); бесцветное твердое вещество; очистка хроматографией. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 7.47–7.60 (м, 4H), 8.00–8.04 (м, 2H), 8.09 (дд,  $^3J = 9.0$  Гц,  $^4J = 1.8$  Гц, 1H), 8.20 (д,  $^3J = 9.0$  Гц, 1H), 8.30 (дд,  $^3J = 8.4$  Гц,  $^4J = 1.7$  Гц, 1H), 8.58 (д,  $^4J = 1.8$  Гц, 1H), 9.04 (д,  $J = 4.0$  Гц, 1H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100.6 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.: 122.6 (1C), 126.4 (1C), 126.8 (1C), 127.8 (2C), 129.1 (1C), 129.4 (2C), 131.3 (1C), 133.5 (1C), 137.4 (1C), 139.3 (1C), 141.1 (1C), 149.4 (1C), 153.3 (1C). Данные спектров ЯМР соответствуют литературным.

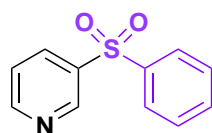
**4-(Фенилсульфонил)пиридин (5o)** [205] был получен из 4-иодпиридина (41 мг, 0.2 ммоль) и



фенилсульфината натрия (66 мг, 0.4 ммоль) в соответствии с общей методикой **Е**, условия облучения **А**, 24 ч. Элюент  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Выход 35 мг (81%); белое твердое вещество. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.:

7.54–7.59 (м, 2H), 7.65 (т,  $^3J = 7.5$  Гц, 1H), 7.80 (д,  $^3J_{\text{набл}} = 5.5$  Гц, 2H), 7.95–7.99 (м, 2H), 8.82–8.86 (м, 2H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100.6 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.: 120.9 (2C), 128.2 (2C), 129.7 (2C), 134.3 (1C), 139.5 (1C), 150.3 (1C), 150.7 (2C). Данные спектров ЯМР соответствуют литературным.

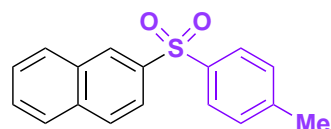
**3-(Фенилсульфонил)пиридин (5p)** [125] был получен из 3-иодпиридина (41 мг, 0.2 ммоль) и



фенилсульфината натрия (66 мг, 0.4 ммоль) в соответствии с общей методикой **Е**, условия облучения **А**, 24 ч. Элюент  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Выход 34 мг (80%); белое твердое вещество. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.:

7.47 (дд,  $^3J = 8.0$  Гц,  $^3J = 4.7$  Гц, 1H), 7.52–7.57 (м, 2H), 7.62 (т,  $^3J = 7.3$  Гц, 1H), 7.95–7.99 (м, 2H), 8.24 (д,  $^3J = 8.0$  Гц, 1H), 8.79 (дд,  $^3J = 4.7$  Гц,  $^4J = 1.5$  Гц, 1H), 9.14 (с, 1H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100.6 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.: 124.0 (1C), 127.8 (2C), 129.6 (2C), 133.9 (1C), 135.5 (1C), 138.7 (1C), 140.6 (1C), 148.4 (1C), 153.3 (1C). Данные спектров ЯМР соответствуют литературным.

**2-(Тозил)нафталин (5q)** [118] был получен из 2-иоднафталина (51 мг, 0.2 ммоль) и

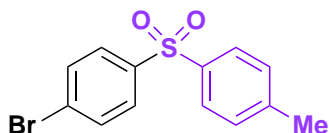


толилсульфината натрия (72 мг, 0.4 ммоль) в соответствии с общей методикой **Е**, условия облучения **В**, 40 ч. Элюент петролейный эфир :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1). Выход 45 мг (80%); белое

твердое вещество. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 2.38 (с, 3H), 7.29 (д,  $^3J_{\text{набл}} = 8.2$  Гц, 2H), 7.57–7.65 (м, 2H), 7.82–7.93 (м, 5H), 7.97 (д,  $^3J = 7.4$  Гц, 1H), 8.56 (с, 1H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100.6 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.: 21.5 (1C), 122.7 (1C), 127.6 (1C), 127.8 (1C), 128.0 (1C),

128.9 (2C), 129.1 (1C), 129.4 (1C), 129.6 (1C), 130.0 (2C), 132.3 (1C), 135.0 (1C), 138.7 (1C), 138.8 (1C), 144.2 (1C). Данные спектров ЯМР соответствуют литературным.

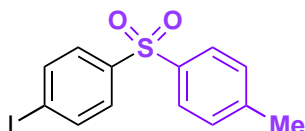
**1-Бром-4-(тозил)бензол (5r)** [118] был получен из 1-бром-4-иодбензола (57 мг, 0.2 ммоль) и



п-толилсульфината (36 мг, 0.2 ммоль) в соответствии с общей методикой **Е**, условия облучения **В**, 40 ч. Выход 47 мг (76%);

бесцветное твердое вещество; очистка хроматографией (петролейный эфир :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1:1). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 2.40 (с, 3H), 7.29 (д,  $^3J_{\text{набл}} = 8.3$  Гц, 2H), 7.62 (д,  $^3J_{\text{набл}} = 8.3$  Гц, 2H), 7.79 (м, 4H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100.6 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.: 21.6 (1C), 127.8 (2C), 129.0 (2C), 129.1 (2C), 130.1 (2C), 132.5 (1C), 138.1 (1C), 141.1 (1C), 144.5 (1C). Данные спектров ЯМР соответствуют литературным.

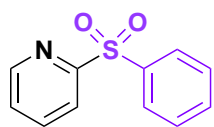
**1-Йод-4-(тозил)бензол (5s)** [13] был получен из 1,4-дииодбензола (66 мг, 0.2 ммоль) и



толилсульфината (36 мг, 0.2 ммоль) в соответствии с общей методикой **Е**, условия облучения **А**, 40 ч. Элюент петролейный

эфир :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , (1:1). Выход 51 мг (71%); белое твердое вещество. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 2.40 (с, 3H), 7.29 (д,  $^3J_{\text{набл}} = 8.0$  Гц, 2H), 7.50 (д,  $^3J_{\text{набл}} = 8.0$  Гц, 2H), 7.80 (д,  $^3J_{\text{набл}} = 8.6$  Гц, 2H), 7.86 (д,  $^3J_{\text{набл}} = 8.6$  Гц, 2H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100.6 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.: 21.6 (1C), 100.7 (1C), 127.8 (2C), 129.0 (2C), 129.6 (2C), 130.1 (2C), 138.2 (1C), 140.4 (1C), 144.5 (1C). Данные спектров ЯМР соответствуют литературным.

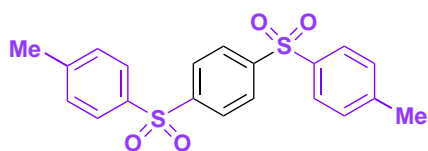
**2-(Фенилсульфонил)пиридин (5t)** [13] был получен из 2-бромпиридина (32 мг, 0.2 ммоль) и



фенилсульфината натрия (66 мг, 0.4 ммоль) в соответствии с общей методикой **Е**, условия облучения **А**, 24 ч. Элюент  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Выход 11 мг

(25%); белое твердое вещество. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 7.46 (дд,  $^3J = 8.0$  Гц,  $^3J = 4.6$  Гц, 1H), 7.52–7.57 (м, 2H), 7.62 (т,  $^3J = 7.6$  Гц, 1H), 7.93 (т.д,  $^3J = 7.6$  Гц,  $^4J = 1.5$  Гц, 1H), 8.05–8.09 (м, 2H), 8.21 (д,  $^3J = 8.0$  Гц, 1H), 8.68 (д,  $^3J = 4.6$  Гц, 1H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100.6 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.: 122.2 (1C), 126.9 (1C), 128.9 (2C), 129.1 (2C), 133.8 (1C), 138.1 (1C), 139.1 (1C), 150.5 (1C), 158.8 (1C). Данные спектров ЯМР соответствуют литературным.

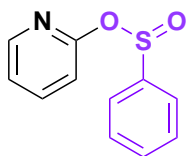
**1,4-Дитозилбензол (5w)** [210] был получен как побочный продукт при синтезе соединения



**5s**. Элюент  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Выход 9 мг (22%); белое твердое вещество. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 2.40

(с, 6H), 7.31 (д,  $^3J_{\text{набл}} = 7.5$  Гц, 4H), 7.80 (д,  $^3J_{\text{набл}} = 7.5$  Гц, 4H), 8.01 (с, 4H). Спектр ЯМР соответствует литературным данным.

**Пиридин-2-ил бензолсульфинат (6)** был получен как побочный продукт при синтезе



соединения **5t**. Элюент  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Выход 26 мг (60%); бесцветное масло. <sup>1</sup>

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 6.89 (д,  $^3J = 8.9$  Гц, 1H), 7.02 (дд,

$^3J = 7.5$  Гц,  $^4J = 4.8$  Гц, 1H), 7.41–7.49 (м, 4H), 7.59–7.62 (м, 2H), 8.44 (д,  $^3J =$

4.8 Гц, 1H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (100.6 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.: 119.9 (1C), 121.4

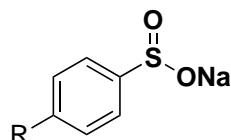
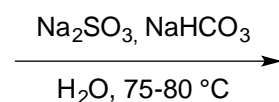
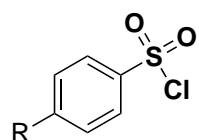
(1C), 128.9 (1C), 129.2 (1C), 129.7 (2C), 135.0 (2C), 137.1 (1C), 149.1 (1C), 161.5 (1C). Спектр

ИК (плёнка,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3049 ( $\nu\text{C-H}$ ), 2363, 2341, 1577, 1558, 1476, 1448, 1413, 1321 ( $\nu\text{CNC}$ ),

1304, 1279 ( $\nu\text{C-C}$ ,  $\nu\text{C-N}$ ,  $\nu\text{C-N}$ ,  $\nu\text{C-N}$ ), 1170 ( $\delta\text{C-H}$ ,  $\nu\text{C-N}$ ), 1143, 1123, 1085, 1023, 984, 751, 693, 688, 617.

Масс-спектр ESI-TOF,  $m/z$  найдено: 220.0427.  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{NO}_2\text{S}$  Вычислено: 220.0432  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**Общая методика синтеза арисульфинатов натрия 4b и 4c (Ж).** Арисульфинаты **4b** и **4c**



были получены в соответствии с ранее описанной методикой [211].

В двугорлую колбу, снабженную

магнитной мешалкой и обратным холодильником, вносили сульфит натрия (10.5 ммоль, 2

экв.) и дистиллированную воду (6 мл). Раствор нагревали до 75–80 °С на масляной бане,

после чего добавляли малыми порциями, чередуя, бикарбонат натрия (10.5 ммоль, 2 экв.) и

соответствующий арисульфонилаксид (5.2 ммоль, 1 экв.). Добавление проводили в

течение 30 минут. **Внимание:** выделение газа происходит очень интенсивно. Бикарбонат

необходимо добавлять очень малыми порциями, чтобы избежать сильного вспенивания!

Смесь перемешивали дополнительно в течение 30 минут при 75–80 °С. После охлаждения до

комнатной температуры и удостоверения, что раствор слабощелочной (индикаторная

бумага), воду удаляли на роторном испарителе. Затем к остатку добавляли этанол (15–20 мл)

и полученную гетерогенную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 30 минут.

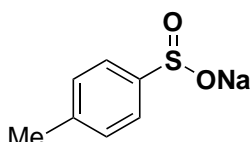
После охлаждения до комнатной температуры раствор пропускали через фильтр, для

выделения продукта фильтрат высушивали и упаривали на роторном испарителе. Целевые

сульфинаты натрия были получены в виде порошков. Продукты идентифицировали по

спектру ИК, чистоту полученных соединений подтверждали методом <sup>1</sup>H ЯМР.

**4-Метилбензолсульфинат натрия (4b)** был получен по общей методике **Ж** в виде белого

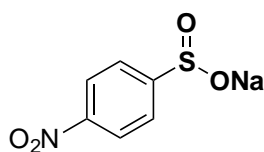


твердого вещества. Выход 0.8 г (89%). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц,  $\text{D}_2\text{O}$ )

$\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 2.45 (с, 3H), 7.32 (д,  $^3J_{\text{набл}} = 7.9$  Гц, 2H), 7.50 (д,  $^3J_{\text{набл}} = 7.9$  Гц,

2H). Спектр ИК (плёнка,  $\nu_{\max}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1215, 1188, 1126, 1083, 1049 ( $\text{RSO}_2^-$ ), 998, 976 ( $\text{RSO}_2^-$ ), 855, 814, 676, 620.

**Натрия 4-нитробензолсульфинат (4с)** был получен по общей методике **Ж** в виде



оранжевого твердого вещества. Выход 0.6 г (67%). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$

(400 МГц,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 7.77 (д,  $^3J_{\text{набл}} = 9.0$  Гц, 2H), 8.30 (д,  $^3J_{\text{набл}} = 9.0$

Гц, 2H). Спектр ИК (плёнка,  $\nu_{\max}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1518, 1351, 1318, 1206, 1106,

1047, 1033 ( $\text{RSO}_2^-$ ), 970 ( $\text{RSO}_2^-$ ), 849, 745, 719, 687, 644.

#### 4.10. Ni/фоторедокс-катализируемое аминирование арилгалогенидов

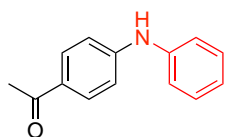
**Общая методика Ni/фоторедокс-катализируемого сочетания арилгалогенидов с аминами (З) при облучении «в колбе».** В сосуд Шленка (10 мл), снабженный магнитной мешалкой, вносили арилбромид или ариодид (0.1–0.25 ммоль), амин (в случае, если он кристаллический, 1.5 экв.), фотокатализатор (РС) (0.5–1 мольн.%) и  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (10 мольн.%). Сосуд трижды вакуумировали и заполняли сухим аргоном. Затем добавляли ариламин (в случае, если он жидкий), основание (2 экв.) и ДМА или ДМСО (1.00–1.25 мл). Реакционную смесь перемешивали при облучении (синие светодиоды, 12 Вт или 30 Вт, см. рис. 1,2) в течение 20–48 ч. Затем смесь разбавляли водой (~15 мл) и экстрагировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 × 15 мл). Объединенные органические вытяжки последовательно промывали насыщенным раствором  $\text{NaCl}$  (15 мл) и водой (15 мл), затем сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали в вакууме. При необходимости остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле.

**Общая методика Ni/фоторедокс-катализируемого сочетания арилгалогенидов с аминами (И) при облучении «в потоке».** В виалу (5 мл) загружали арилбромид или ариодид (0.1–0.25 ммоль), амин (в случае, если он кристаллический, 1.5 экв.) и фотокатализатор (РС) (0.5–1 мольн.%). Сосуд трижды вакуумировали и заполняли сухим аргоном. Затем, с помощью хроматографических шприцов (Hamilton), добавляли  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (10 мольн.%) в виде заранее приготовленного раствора в ДМА или ДМСО, ариламин (если жидкий), основание (2 экв.) и ДМА или ДМСО (до общего объема 1.00–1.25 мл). Через реакционную смесь в течение 1–3 минут барботировали аргон. Реакционную смесь в токе аргона переносили в пластиковый шприц (20 мл), который дополнительно заполняли аргоном до общего объема 5 мл. Шприц устанавливали в шприцевой насос, и с заданной скоростью пропускали реакционную смесь через проточный фотореактор, предварительно

заполненный аргоном (12 Вт, синие светодиоды, рис. 3). Время облучения рассчитывали как разницу между моментом, когда реакционная смесь достигала облучаемой зоны, и моментом, когда она начинала её покидать (1–2 ч в зависимости от скорости потока). Смесь собирали в приемную вials. Затем смесь разбавляли водой (~15 мл) и продукт экстрагировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $2 \times 15$  мл). Объединенные органические слои последовательно промывали насыщенным раствором  $\text{NaCl}$  (15 мл) и водой (15 мл), затем сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали под вакуумом. При необходимости остаток хроматографировали на силикагеле для выделения продукта. **Примечание:** соль никеля добавляли в виде заранее приготовленного стандартного раствора в ДМА или ДМСО для обеспечения гомогенности системы.

#### Характеризация продуктов

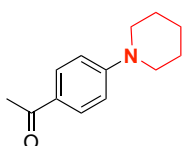
**1-(4-(Фениламино)фенил)этан-1-он (8a)** [211] был получен из 4-иодацетофенона (50 мг,



0.25 ммоль), анилина (34 мкл, 0.375 ммоль), **Ru(BL2)** (1 мольн.%),  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (10 мольн.%) и  $\text{Bu}_3\text{N}$  (2 экв.) по общей методике **И** при облучении «в потоке» после 60 минут облучения. Выход 46 мг (88%);

бесцветное масло; флэш-хроматография ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 7.86 (д,  $^3J_{\text{набл}} = 8.7$  Гц, 2H), 7.34 (т,  $^3J_{\text{набл}} = 7.9$  Гц, 2H), 7.19 (д,  $^3J_{\text{набл}} = 8.4$  Гц, 2H), 7.08 (т,  $^3J = 7.3$  Гц, 1H), 7.00 (д,  $^3J_{\text{набл}} = 8.7$  Гц, 2H), 6.55 (уш. с, 1H), 2.53 (с, 3H); Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100.6 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.: 196.4 (1C), 148.4 (1C), 140.6 (1C), 130.7 (2C), 129.5 (2C), 128.9 (1C), 123.3 (1C), 120.7 (2C), 114.4 (2C), 26.12 (1C). Данные спектров ЯМР соответствуют литературным.

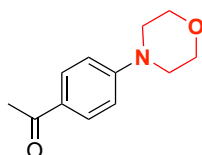
**1-(4-(Пиперидин-1-ил)фенил)этенон (8b)** [212] был синтезирован из 4-иодацетофенона



(0.25 ммоль) и пиперидина (0.875 ммоль), **Ru(BL2)** (0.5 мольн.%),  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (10 мольн.%) по общей методике **И** при облучении «в потоке» после 80 минут облучения. Выход 63% (идентифицирован в реакционной смеси).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 7.82 (д,  $^3J_{\text{набл}} = 9.1$  Гц, 2H), 6.85 (д,  $^3J_{\text{набл}} = 9.1$  Гц, 2H), 3.35–3.36 (м, 4H), 2.51 (с, 3H), 1.66–1.70 (м, 6H). Данные спектров ЯМР соответствуют литературным.

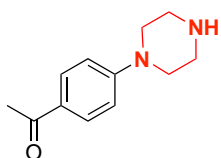
**1-(4-Морфолинофенил)этенон (8c)** [213] был получен из 4-иодацетофенона (0.25 ммоль),



морфолина (0.875 ммоль), **(dFCF<sub>3</sub>)Ir(BL2)** (0.5 мольн.%),  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (10 мольн.%) по общей методике **И** при облучении «в потоке» 80 минут

облучения. Элюент  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Выход 47 мг (95%); бесцветное масло. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 7.89 (д,  $^3J_{\text{набл}} = 9.0$  Гц, 2H), 6.87 (д,  $^3J_{\text{набл}} = 9.0$  Гц, 2H), 3.86 (м, 4H), 3.31 (м, 4H), 2.53 (с, 3H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100.6 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.: 196.6 (1C), 154.1 (1C), 130.3 (2C), 128.1 (1C), 113.3 (2C), 66.5 (2C), 47.5 (2C), 26.1 (1C). Данные спектров ЯМР соответствуют литературным.

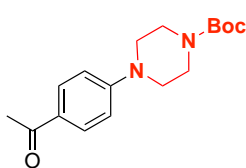
**1-(4-(Пиперазин-1-ил)фенил)этенон (8d)** [213] был синтезирован из 4-иодацетофенона (0.25



ммоль) и пиперазина (0,375 ммоль), **Ru(BL2)** (0,5 мол.%),  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (10 мол.%), TMG (тетраметилгуанидин) (2 экв.) в ДМСО (1 мл) по общей методике **И** при облучении «в потоке» после 80 минут облучения. Выход 91% (идентифицирован в реакционной смеси). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,

$\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 7.86 (д,  $^3J_{\text{набл}} = 8.9$  Гц, 2H), 6.87 (д,  $^3J_{\text{набл}} = 8.9$  Гц, 2H), 3.37–3.24 (м, 4H), 3.09–2.93 (м, 4H), 2.52 (с, 3H), 1.80 (с, 1H). Данные спектров ЯМР соответствуют литературным.

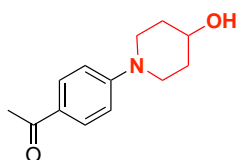
**Трет-бутил-4-(4-ацетилфенил)пиперазин-1-карбоксилат (8e)** [214] был синтезирован из



4-иодацетофенона (0.25 ммоль) и *N*-Вос-пиперазина (0.375 ммоль), **Ru(BL2)** (0.5 мол.%),  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (10 мол.%) и  $\text{Bu}_3\text{N}$  (2 экв.) по общей методике **И** при облучении «в потоке» после 60 минут облучения. Выход 62% (идентифицирован в реакционной смеси). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$

(400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 7.93 (д,  $^3J_{\text{набл}} = 8.6$  Гц, 2H), 6.88 (д,  $^3J_{\text{набл}} = 8.6$  Гц, 2H), 3.51–3.49 (м, 4H), 3.15–3.11 (м, 4H), 2.28 (с, 3H), 1.48 (с, 9H). Данные спектров ЯМР соответствуют литературным.

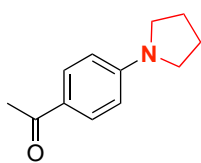
**1-(4-(4-Гидроксипиперидин-1-ил)фенил)этенон (8f)** [214] был синтезирован из 4-



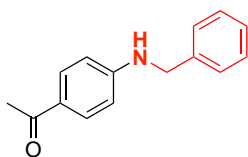
иодацетофенона (0.25 ммоль) и пиперидин-4-ола (0.375 ммоль), **Ru(BL2)** (0.5 мольн.%),  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (10 мольн.%) и  $\text{Bu}_3\text{N}$  (2 экв.) по общей методике **И** при облучении «в потоке» после 80 минут облучения. Выход 55% (идентифицирован в реакционной смеси). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400

МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 7.85 (д,  $^3J_{\text{набл}} = 9.0$  Гц, 2H), 6.86 (д,  $^3J_{\text{набл}} = 9.0$  Гц, 2H), 3.93–3.81 (м, 1H), 3.75–3.66 (м, 2H), 3.11–3.06 (м, 2H), 2.51 (с, 3H), 2.11 (уш. с, 1H), 2.05–1.94 (м, 2H), 1.64–1.56 (м, 2H). Данные спектров ЯМР соответствуют литературным.

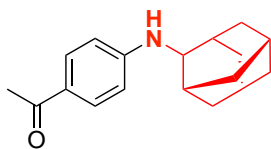
**1-(4-(Пирролидин-1-ил)фенил)этенон (8g)** [215] был синтезирован из 4-иодацетофенона (0.25 ммоль) и пирролидина (0.875 ммоль), **Ru(BL2)** (0.5 мольн.%),  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (10 мольн.%) по общей методике **И** при облучении «в потоке» после 60 минут облучения. Выход 74% (идентифицирован в реакционной смеси) Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 7.84 (д,  $^3J_{\text{набл}} = 8.2$  Гц, 2H), 6.52 (д,  $^3J_{\text{набл}} = 8.2$  Гц, 2H), 3.33 (м, 4H), 2.49 (с, 3H), 1.18 (м, 4H). Данные спектров ЯМР соответствуют литературным.



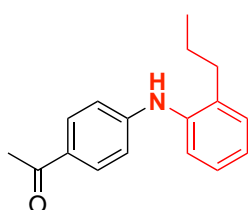
**1-(4-(Бензиламино)фенил)этенон (8h)** [215] был синтезирован из 4-иодацетофенона (0.25 ммоль) и бензиламина (0.375 ммоль), **Ru(BL2)** (0.5 мольн.%),  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (10 мольн.%) и  $\text{Bu}_3\text{N}$  (2 экв.) по общей методике **И** при облучении «в потоке» после 60 минут облучения. Выход 50% (идентифицирован в реакционной смеси). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 7.82 (д,  $^3J_{\text{набл}} = 9.2$  Гц, 2H), 7.30–7.38 (м, 5H), 6.60 (д,  $^3J_{\text{набл}} = 9.2$  Гц, 2H), 4.45–4.38 (м, 2H), 3.86 (уш. с, 1H), 2.49 (с, 3H). Данные спектров ЯМР соответствуют литературным.



**1-(4-(Адамантан-2-иламино)фенил)этенон (8i)** [216] был синтезирован из 4-иодацетофенона (0.25 ммоль) и адамантан-2-амина (0.375 ммоль), **Ru(BL2)** (0.5 мольн.%),  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (10 мольн.%), TMG (тетраметилгуанидин) (2 экв.) в ДМСО (1 мл) по общей методике **И** при облучении «в потоке» после 80 минут облучения. Выход 33% (идентифицирован в реакционной смеси). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 7.78 (д,  $^3J_{\text{набл}} = 8.4$  Гц, 2H), 6.69 (д,  $^3J_{\text{набл}} = 8.4$  Гц, 2H), 4.12 (уш. с, 1H), 2.50 (с, 3H), 2.16 (уш. с, 3H), 2.00 (уш. с, 6H), 1.77–1.70 (м, 6H). Данные спектров ЯМР соответствуют литературным.

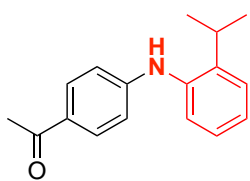


**1-(4-((2-Пропилфенил)амино)фенил)этенон (8k)** был синтезирован из 4-иодацетофенона (0.25 ммоль) и 2-пропиланилина (0.375 ммоль), **Ru(BL2)** (1 мольн.%),  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (10 мольн.%) и  $\text{Bu}_3\text{N}$  (2 экв.) по общей методике **И** при облучении «в потоке» после 60 минут облучения. Элюент  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Выход 32 мг (50%). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 7.84 (д,  $^3J_{\text{набл}} = 8.9$  Гц, 2H), 7.32 – 7.25 (м, 2H), 7.22 (тд,  $^3J = 7.4$ ,  $^4J = 1.8$  Гц, 1H), 7.14 (тд,  $^3J = 7.4$ ,  $^4J = 1.8$  Гц, 1H), 6.79 (д,  $^3J_{\text{набл}} = 8.9$  Гц, 2H), 2.60 – 2.53 (м, 2H), 2.52 (с, 3H), 1.60 (секст,  $^3J = 7.4$  Гц, 2H), 0.93 (т,  $^3J = 6.8$  Гц, 3H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100.6 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.: 196.4 (1C), 150.0 (1C), 138.1 (1C), 136.8 (1C), 130.7 (2C), 130.4 (2C), 128.3 (1C), 126.9 (2C), 124.3 (2C),



113.6 (2C), 33.5 (1C), 26.1 (1C), 23.2 (1C), 14.0 (1C). Масс-спектр ESI-TOF,  $m/z$  найдено: 254.1539.  $C_{17}H_{20}NO$  Вычислено: 254.1544  $[M+H]^+$ .

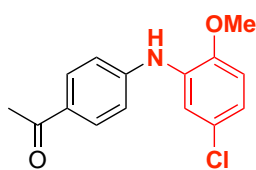
**1-(4-((2-Изопропилфенил)амино)фенил)этенон (8l)** был синтезирован из 4-иодацетофенона



(0.25 ммоль) и 2-изопропиланилина (0.375 ммоль), **Ru(BL2)** (1 мольн.%),  $NiCl_2 \cdot 2H_2O$  (10 мольн.%) и  $Bu_3N$  (2 экв.) по общей методике **И** при облучении «в потоке» после 60 минут облучения. Элюент  $CH_2Cl_2$ . Выход 39 мг (61%). Спектр ЯМР  $^1H$  (400 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta_H$ , м.д.:

7.83 (д,  $^3J_{набл} = 8.8$  Гц, 2H), 7.39 – 7.36 (м, 1H), 7.25 – 7.21 (м, 3H), 6.74 (д,  $^3J_{набл} = 8.8$  Гц, 2H), 5.78 (уш. с, 1H), 3.15 (септ,  $^3J = 6.8$  Гц, 1H), 2.51 (с, 3H), 1.23 (с, 3H), 1.21 (с, 3H).). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (100.6 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta_C$ , м.д.: 196.4 (1C), 150.6 (1C), 143.8 (1C), 137.08 (2C), 130.68 (2C), 126.71 (1C), 126.54 (1C), 126.08 (1C), 125.51 (1C), 113.28 (2C), 27.89 (1C), 26.08 (1C), 23.21 (1C). Масс-спектр ESI-TOF,  $m/z$  найдено: 254.1535.  $C_{17}H_{20}NO$ . Вычислено: 254.1539  $[M+H]^+$ .

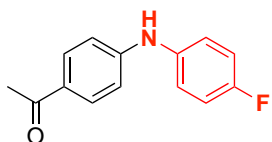
**1-(4-((5-Хлор-2-метоксифенил)амино)фенил)этенон (8m)** был синтезирован из 4-



иодацетофенона (0.25 ммоль) и 5-хлор-2-метоксианилина (0.375 ммоль), **Ir(BL2)** (1 мольн.%),  $NiCl_2 \cdot 2H_2O$  (10 мольн.%) и  $Bu_3N$  (2 экв.) по общей методике **И** при облучении «в потоке» после 60 минут облучения. Выход 49 мг (71%). Спектр ЯМР  $^1H$  (400 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta_H$ ,

м.д.: 7.91 (д,  $^3J_{набл} = 8.8$  Гц, 2H), 7.37 (д, 1H,  $^4J = 2.4$  Гц), 7.12 (д,  $^3J = 8.8$  Гц, 2H), 6.91 (дд,  $^3J = 8.7$ ,  $^4J = 2.4$  Гц, 1H), 6.81 (д,  $^3J = 8.7$  Гц, 1H), 3.88 (с, 3H), 2.55 (с, 3H).). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (100.6 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta_C$ , м.д.: 194.5 (1C), 147.6 (1C), 146.6 (1C), 131.7 (1C), 130.5 (2C), 129.9 (1C), 125.80 (1C), 121.1 (1C), 116.4 (1C), 115.9 (2C), 111.5 (1C), 55.9 (1C), 26.2 (1C). Масс-спектр ESI-TOF,  $m/z$  найдено: 276.0794.  $C_{15}H_{15}ClNO_2$ . Вычислено: 276.0786  $[M+H]^+$ .

**1-(4-((4-Фторфенил)амино)фенил)этенон (8n)** [213] был синтезирован из 4-иодацетофенона



(0.25 ммоль) и 4-фторанилина (0.375 ммоль), **Ru(BL2)** (1 мольн.%),

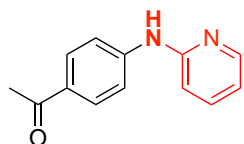
$NiCl_2 \cdot 2H_2O$  (10 мольн.%) и  $Bu_3N$  (2 экв.) по общей методике **И** при

облучении «в потоке» после 60 минут облучения. Выход 37%

(идентифицирован в реакционной смеси Спектр ЯМР  $^1H$  (400 МГц,

$CDCl_3$ )  $\delta_H$ , м.д.: 7.90–7.83 (м, 2H), 7.18 (м, 2H), 7.11–7.02 (м, 2H), 6.94–6.86 (м, 2H), 6.20 (уш. с, 1H), 2.54 (с, 3H). Данные спектров ЯМР соответствуют литературным.

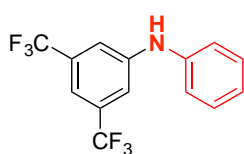
**1-(4-(Пиридин-2-иламино)фенил)этан-1-он (8o)** [203] был синтезирован из 4-



иодацетофенона (0.25 ммоль) и 2-аминопиридина (0.375 ммоль), **Ir(BL2)** (0.5 мольн.%),  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (10 мольн.%),  $\text{NBu}_3$  (2 экв.) по общей методике **И** при облучении «в потоке» после 60 минут облучения. Выход

30% (идентифицирован в реакционной смеси). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 8.28 (д,  $^3J = 5.1$  Гц, 1H), 7.93 (д,  $^3J_{\text{набл}} = 9.1$  Гц, 2H), 7.59 (тд,  $^3J = 7.6$ ,  $^4J = 1.6$  Гц, 1H), 7.48 (д,  $^3J_{\text{набл}} = 9.1$  Гц, 2H), 7.04 (уш. с, 1H), 6.95 (д,  $^3J = 8.1$  Гц, 1H), 6.86 (т,  $^3J_{\text{набл}} = 5.7$  Гц, 1H), 2.56 (с, 3H). Данные спектров ЯМР соответствуют литературным.

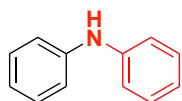
**N-Фенил-3,5-бис(трифторметил)анилин (8p)** [217] был синтезирован из 1-бromo-3,5-



бис(трифторметил)бензола (0.25 ммоль) и анилина (0.375 ммоль), **Ir(BL2)** (1 мольн.%),  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (10 мольн.%) и  $\text{Bu}_3\text{N}$  (2 экв.) по общей методике **И** при облучении «в потоке» после 60 минут облучения.

Выход 68% (идентифицирован в реакционной смеси). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 7.52–7.47 (м, 3H), 7.45–7.42 (м, 2H), 7.28–7.22 (м, 3H). Данные спектров ЯМР соответствуют литературным.

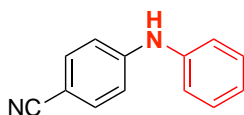
**Дифениламин (8q)** [217] [203] был синтезирован из бромбензола (0.25 ммоль) и анилина



(0.375 ммоль), **Ir(BL2)** (1 мольн.%),  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (10 мол.%) и  $\text{Bu}_3\text{N}$  (2 экв.) по общей методике **И** при облучении «в потоке» после 60 минут облучения.

Выход 68% (охарактеризован в реакционной смеси). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 7.24–7.37 (м, 4H), 7.08–7.16 (м, 4H), 6.97 (т,  $^3J = 7.2$  Гц, 2H), 5.71 (уш. с, 1H); Данные спектров ЯМР соответствуют литературным.

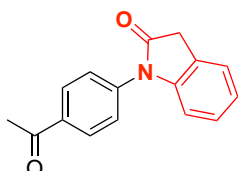
**4-(Фениламино)бензонитрил (8r)** [203] был синтезирован из 4-бромбензонитрила (0.25



ммоль) и анилина (0.875 ммоль), **Ir(BL2)** (1 мольн.%),  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (10 мольн.%) и  $\text{Bu}_3\text{N}$  (2 экв.) по общей методике **И** при облучении «в потоке» после 60 минут

облучения. Выход 85% (идентифицирован в реакционной смеси). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 7.42–7.51 (м, 2H), 7.34–7.38 (м, 2H), 7.16–7.22 (м, 2H), 7.12 (т,  $^3J = 7.4$  Гц, 1H), 6.95–7.03 (м, 2H), 6.32 (уш. с, 1H); [18]. Данные спектров ЯМР соответствуют литературным.

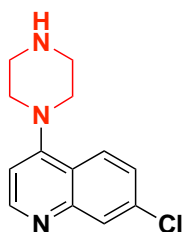
**1-(4-Ацетилфенил)индолин-2-он (8s)** [217] был синтезирован из 4-



иодацетофенона (0.25 ммоль) и индолин-2-она (0.375 ммоль), **Ir(BL2)** (0,5 мольн.%),  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (10 мольн.%) и  $\text{Bu}_3\text{N}$  (2 экв.) по общей

методике **3** при облучении «в колбе» после 24 ч облучения. Выход 77% (идентифицирован в реакционной смеси). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 8.05 (д,  $^3J_{\text{набл}} = 8.7$  Гц, 2H), 7.62–7.54 (м, 2H), 7.38–7.31 (м, 1H), 7.27–7.23 (м, 1H), 7.15–7.10 (м, 1H), 6.89 (д,  $^3J = 7.9$  Гц, 1H), 3.75 (с, 2H), 2.66 (с, 3H). Данные спектров ЯМР соответствуют литературным.

**7-Хлор-4-(пиперазин-1-ил)хинолин (8v)** [218] был синтезирован из 4,7-дихлорхинолина



(0.25 ммоль) и пиперазина (0.375 ммоль), **(dFCF<sub>3</sub>)Ir(BL2)** (0.4 мол.%),

$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (10 мольн.%) и TMG (2 экв.) в ДМСО (1 мл) по общей методике

**3** при облучении «в колбе» после 48 ч облучения (450 нм, 30 Вт). Элюент

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Выход 50 мг (81%). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.:

8.71 (д,  $^3J = 5.0$  Гц, 1H), 8.04 (д,  $^3J = 9.0$  Гц, 1H), 7.97 (д,  $^4J = 1.9$  Гц, 1H), 7.55

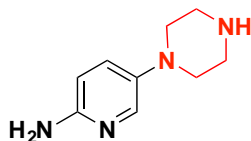
(дд,  $^3J = 9.0$ ,  $^4J = 1.9$  Гц, 1H), 7.01 (д,  $^3J = 5.0$  Гц, 1H), 3.18 (м, 4H), 3.11 (м, 4H), NH протон

однозначно не отнесен;  $^{13}\text{C}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{DMSO-d}_6$ , м.д.):  $\delta$  156.2 (1C), 152.3 (1C), 149.7

(1C), 133.6 (1C), 128.1 (1C), 126.1 (1C), 125.8 (1C), 121.4 (1C), 109.5 (1C), 51.7 (2C), 44.6 (2C).

Данные спектров ЯМР соответствуют литературным.

**5-(Пиперазин-1-ил)пиридин-2-амин (8w)** [213] был синтезирован из 4,7-дихлорхинолина



(0.25 ммоль) и пиперазина (0.375 ммоль), **Ru(BL2)** (0.5 мольн.%),

$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (10 мольн.%) и TMG (2 экв.) в ДМСО (1 мл) по общей

методике **3** при облучении «в колбе» после 24 ч облучения (450 нм, 30

Вт). Выход 34% (идентифицирован в реакционной смеси). Спектр ЯМР

$^{13}\text{C}$  (100.6 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.: 7.78 (д,  $^4J = 2.2$  Гц, 1H), 7.17 (дд,  $^3J = 8.9$ ,  $^4J = 3.0$  Гц, 1H),

6.49 (д,  $^3J = 8.9$  Гц, 1H), 4.17 (уш. с, 2H), 2.95–3.06 (м, 8H), NH протон однозначно не

отнесен. Данные спектров ЯМР соответствуют литературным.

## 5. Заключение

По итогам работы можно сформулировать ее ключевые результаты. Собран и проанализирован значительный объем литературы, описывающий существующие подходы к проведению реакций кросс-сочетания в условиях дуального катализа под действием видимого света в присутствии различных фотокатализаторов. Подробно рассмотрены достижения в области Ni/фоторедокс-катализируемых реакций образования связей  $C(sp^2)-S(O_2)$  и  $C(sp^2)-N$ , так как на данный момент эти реакции привлекают внимание исследователей с точки зрения синтеза биологически активных соединений. Особое внимание уделено применению бифункциональных фотокатализаторов, в которых фотоактивный и металлокомплексный центры объединены в одной молекуле. Исследования, проведенные в данной работе, демонстрируют, как, замещая лиганды в известных комплексах Ru(II) и Ir(III) дитопными лигандами, можно синтезировать высокоэффективные гибридные фотокатализаторы для реакций кросс-сочетания под действием видимого света. Синтезирована серия неописанных ранее дитопных лигандов на основе 1,10-фенантролина и 2,2'-дипиридиламина, которые представляют интерес для различных областей координационной химии. На их основе получена библиотека новых фотоактивных комплексов Ru(II) и Ir(III), содержащих дополнительный хелатирующий сайт *dra* в разных положениях фенантролинового блока, а также биядерные комплексы Ru(II)-Pd(II). Подробно исследованы физикохимические и фотокаталитические свойства полученных комплексов, а также их строение.

Продемонстрирована повышенная каталитическая активность синтезированных гибридных фотокаталитических систем Ru(II)-M, Ir(III)-M, (где M = Pd, Ni) по сравнению с известными в литературе дуальными системами сравнения Ru(II)/M, Ir(III)/M, где фотокатализатор и металлокомплекс не связаны в одну молекулу, для реакций образования связей:  $C(sp)-C(sp^2)$ ,  $C(sp^2)-S(O_2)$  и  $C(sp^2)-N$  под действием видимого света.

Ниже приведены основные выводы по итогам работы.

1. Разработан синтез нового типа дитопных лигандов (**BL**) на основе 1,10-фенантролина и 2,2'-дипиридиламина (*dra*), содержащих аминокислотный заместитель в различных положениях фенантролинового ядра.
2. Получена и охарактеризована серия фотоактивных комплексов **Ru(BL)** и **Ir(BL)**. Установлено, что лиганды **BL** селективно образуют комплексы с Ru(II) и Ir(III) с участием фенантролинового фрагмента. На примере комплексов **Ru(BL)Pd**, продемонстрировано, что лиганды **BL** могут служить платформой для селективного постадийного синтеза биядерных комплексов.
3. Установлено, что электрохимические и спектральные свойства комплексов Ru(II) и Ir(III) практически не изменяются при введении *dra*-заместителя в фенантролиновый лиганд.

На примере биядерных комплексов **Ru(BL)Pd** продемонстрировано, что положение заместителя в 1,10-фенантролине в структуре мостикового лиганда оказывает значительное влияние только на ОВ-потенциал металла, координированного к 2,2'-дипиридиламиновому заместителю. Комплексы **Ru(BL)**, **Ir(BL)** и биядерные комплексы на их основе эффективно поглощают видимый свет и обладают значительным временем жизни возбужденного состояния. Это позволяет использовать их в качестве гибридных фотокатализаторов.

4. Показана возможность использования биядерных комплексов **Ru(BL)Pd** в качестве эффективных фотоактивируемых предкатализаторов в реакции Соногасиры (без использования комплексов меди). Продемонстрировано, что положение dpa-фрагмента в структуре биядерного комплекса позволяет настраивать активность фотокаталитической системы.

5. Каталитические системы **Ru(BL)/[Ni]** и **Ir(BL2)/[Ni]** обладают повышенной активностью в реакции арилирования сульфидов под действием видимого света, кратно превосходя известную ранее дуальную систему **Ru(bpy)/bpy/[Ni]**. Установлено, что комплекс **Ru(BL2)** может быть использован при рекордно низкой загрузке 0.1 мольн.% в данной реакции для синтеза представительной библиотеки диарилсульфонов, в том числе биологически активных соединений и их предшественников.

6. Исследовано Ni/фоторедокс-катализируемое аминирование галогенаренов в присутствии дуальных и гибридных каталитических систем с использованием двух техник облучения: «в колбе» и «в потоке». Изменение техники облучения (с «в колбе» на «в потоке») влияет на эффективность реакции (выход продукта) и позволяет использовать менее активный рутениевый гибридный фотокатализатор **Ru(BL2)** вместо известного дорогостоящего иридиевого катализатора. Установлено, что в этих условиях иридиевые комплексы обеспечивают слишком быстрое восстановление Ni(II)-прекурсора, что способствует дезактивации никеля в катализе (образование неактивных наночастиц или черни). Данное наблюдение носит общий характер для металлофоторедокс-катализа и будет изучено автором работы в дальнейшем.

7. Каталитическая система **Ru(BL2)/[Ni]** при облучении реакционной смеси «в потоке» превосходит известные в литературе системы на основе иридиевых комплексов и может быть использована для арилирования как ароматических, так и алифатических аминов. Продемонстрировано, что наличие хелатирующего блока (dpa) в составе фотокатализатора при облучении «в потоке» способствует не только генерации каталитически активных форм никеля с нужной скоростью, но и их стабилизации.

## 6. Список сокращений

4CzIPN	тетра(карбазоил)изофталонитрил
4CzTPN	тетра(карбазоил)терефталонитрил
Ac	ацетил
Alk	алкил
Ar	арил
bpy	2,2'-бипиридин
Bu	<i>n</i> -бутил
CFL	компактная люминесцентная лампа
CN-OA-m	нанопористый графитоподобный нитрид углерода
COSY	correlation spectroscopy, метод двумерной ЯМР спектроскопии, показывающий протоны, разделённые не более чем одной связью
Cy	циклогексил
dF(CF <sub>3</sub> )ppy	3,5-дифтор-2-(4-(трифторметил)фенил)пиридин
DABCO	1,4-диазабисцикло[2.2.2]октан
DIPEA	диизопропилэтиламин, основание Хьюнига
dpa	2,2'-дипиридинамин
dtbbpy	4,4'-дитретбутил-2,2'-бипиридин
$E_{00}$	разница энергий нулевых колебательных уровней основного и возбуждённого состояний
EnT	energy transfer – передача энергии от возбужденного фотокатализатора реагентам
Et	этил
glyme	1,2-диметоксиэтан
HMBCAD	heteronuclear multiple bond correlation, метод двумерной ЯМР спектроскопии, показывающий взаимодействия ядер разных элементов на дистанции более одной связи
HSQCAD	heteronuclear single quanta correlation, метод двумерной ЯМР спектроскопии, показывающий взаимодействия непосредственно связанных ядер разных элементов
<i>i</i> -Pr	изопропил
MALDI-TOF	метод масс-спектропии, матрично-активированная лазерная десорбция с времяпролётным детектором
Me	метил
MeCN	ацетонитрил
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy, метод одномерного ЯМР, чувствительный к физическому расстоянию между взаимодействующими ядрами
PC	Photocatalyst, фотокатализатор
Ph	фенил
Phen	1,10-фенантролин

ppу	2-фенилпиридин
pq	2-фенилхинолин
PSYCHE	Pure Shift Yielded by Chirp Excitation, метод одномерной ЯМР спектроскопии, позволяющий получать спектр избранных ядер с подавлением спин-спиновых взаимодействий
p-Tol	4-метилфенил
r.t.	room temperature, комнатная температура
rac-BINAP	рацемический 2,2'-бис(дифенилфосфино)-1,1'-бинафтил
RedOx	редокс, окислительно-восстановительный
ROESY	Rotating frame Overhauser Effect Spectroscopy, аналог NOESY во вращающейся система координат
SET	single electron transfer, одноэлектронный перенос
TEMPO	2,2',6,6'-тетраметилпиперидиноксид
TMG	1,1,3,3-тетраметилгуанидин
TOCSY	total correlation spectroscopy, метод двумерной ЯМР спектроскопии, показывающий цепочки протонов, не разделённых четвертичными атомами углерода
$\Phi_{эм}$	квантовый выход эмиссии
ДБУ	1,8-диазабицикло-[5.4.0]ундец-7-ен
ДМА	диметилацетамид
ДМСО	диметилсульфоксид
ДМФА	диметилформамид
ДХМ	дихлорметан
ИК	спектроскопия поглощения инфракрасного излучения
мольн. %	количество мольных процентов
РСА	рентгено-структурный анализ
УФ	1) спектроскопия поглощения ультрафиолетового-видимого излучения; 2) ультрафиолетовое облучение
ЦВА	циклическая вольтамперометрия
экв.	количество эквивалентов
ЯМР	спектроскопия ядерного магнитного резонанса

## 7. Список литературы

1. Abderrazak Y. "Photocatalysis: A step closer to the perfect synthesis" *Journal of Organometallic Chemistry* **2020**, 920(12)1335.
2. Bell J.D., Murphy J.A. "Recent advances in visible light-activated radical coupling reactions triggered by (i) ruthenium,(ii) iridium and (iii) organic photoredox agents" *Chemical Society Reviews* **2021**, 50(17), 9540-9685.
3. Chakrasali P., Kim K., Jung Y.-S., Kim H., Han S.B. "Visible-light-mediated photoredox-catalyzed regio- and stereoselective chlorosulfonylation of alkynes" *Organic Letters* **2018**, 20(23), 7509-7513.
4. Hoffmann N. "Homogeneous photocatalytic reactions with organometallic and coordination compounds—Perspectives for sustainable chemistry" *ChemSusChem* **2012**, 5(2), 352-371.
5. Jiang C., Chen W., Zheng W.-H., Lu H. "Advances in asymmetric visible-light photocatalysis, 2015–2019" *Organic & Biomolecular Chemistry* **2019**, 17(38), 8673-8689.
6. Kamaljeet S. "Facile Synthesis of Z-Alkenes via Uphill Catalysis" **2014**,
7. Marzo L., Pagire S.K., Reiser O., König B. "Visible-light photocatalysis: does it make a difference in organic synthesis?" *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, 57(32), 10034-10072.
8. Shaw M.H., Twilton J., MacMillan D.W.C. "Photoredox Catalysis in Organic Chemistry" *The Journal of Organic Chemistry* **2016**, 81(16), 6898-6926.
9. Zhang G., Cheng Y., Beller M., Chen F. "Direct carboxylation with carbon dioxide via cooperative photoredox and transition-metal dual catalysis" *Advanced Synthesis & Catalysis* **2021**, 363(6), 1583-1596.
10. Lang X., Zhao J., Chen X. "Cooperative photoredox catalysis" *Chemical Society Reviews* **2016**, 45(11), 3026-3038.
11. Levin M.D., Kim S., Toste F.D. "Photoredox catalysis unlocks single-electron elementary steps in transition metal catalyzed cross-coupling" *ACS Central Science* **2016**, 2(5), 293-301.
12. Prier C.K., Rankic D.A., MacMillan D.W. "Visible light photoredox catalysis with transition metal complexes: applications in organic synthesis" *Chemical reviews* **2013**, 113(7), 5322-5363.
13. Ravelli D., Protti S., Fagnoni M. "Carbon–carbon bond forming reactions via photogenerated intermediates" *Chemical reviews* **2016**, 116(17), 9850-9913.
14. Company A., Sabenya G., Gonzalez-Bejar M., Gomez L., Clemancey M., Blondin G., Jasniewski A.J., Puri M., Browne W.R., Latour J.-M. "Triggering the generation of an iron (IV)-oxo compound and its reactivity toward sulfides by RuII photocatalysis" *Journal of the American Chemical Society* **2014**, 136(12), 4624-4633.

15. Hopkinson M.N., Sahoo B., Li J.L., Glorius F. "Dual catalysis sees the light: combining photoredox with organo-, acid, and transition-metal catalysis" *Chemistry—A European Journal* **2014**, *20(14)*, 3874-3886.
16. Noël T., Zysman-Colman E. "The promise and pitfalls of photocatalysis for organic synthesis" *Chem Catalysis* **2022**, *2(3)*, 468-476.
17. Pitre S.P., Overman L.E. "Strategic Use of Visible-Light Photoredox Catalysis in Natural Product Synthesis" *Chemical Reviews* **2022**, *122(2)*, 1717-1751.
18. Abramov A., Bonardd S., Pérez-Ruiz R., Diaz Diaz D. "Recyclable, Immobilized Transition-Metal Photocatalysts" *Advanced Synthesis & Catalysis* **2022**, *364(1)*, 2-17.
19. Ashiq H., Nadeem N., Mansha A., Iqbal J., Yaseen M., Zahid M., Shahid I. "G-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag@CoWO<sub>4</sub>: A novel sunlight active ternary nanocomposite for potential photocatalytic degradation of rhodamine B dye" *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2022**, *161*(110437).
20. John B., Chacko A., Mohan C., Mathew B. "A Review on Carbon Quantum Dot Based Semiconductor Photocatalysts for the Abatement of Refractory Pollutants" *Chemphyschem: a European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry* **2022**, *23(12)*, e202100873-e202100873.
21. Kibria M., Mi Z. "Artificial photosynthesis using metal/nonmetal-nitride semiconductors: current status, prospects, and challenges" *Journal of Materials Chemistry A* **2016**, *4(8)*, 2801-2820.
22. Zheng M., Ghosh I., König B., Wang X. "Metal-free Semiconductor Photocatalysis for sp<sup>2</sup> C–H Functionalization with Molecular Oxygen" *ChemCatChem* **2019**, *11(2)*, 703-706.
23. Strieth-Kalthoff F., James M.J., Teders M., Pitzer L., Glorius F. "Energy transfer catalysis mediated by visible light: principles, applications, directions" *Chemical Society Reviews* **2018**, *47(19)*, 7190-7202.
24. Strieth-Kalthoff F., Glorius F. "Triplet energy transfer photocatalysis: unlocking the next level" *Chem* **2020**, *6(8)*, 1888-1903.
25. Wu Y., Kim D., Teets T.S. "Photophysical properties and redox potentials of photosensitizers for organic photoredox transformations" *Synlett* **2022**, *33(12)*, 1154-1179.
26. Teegardin K., Day J.I., Chan J., Weaver J. "Advances in photocatalysis: a microreview of visible light mediated ruthenium and iridium catalyzed organic transformations" *Organic process research & development* **2016**, *20(7)*, 1156-1163.
27. Romero N.A., Nicewicz D.A. "Organic Photoredox Catalysis" *Chemical Reviews* **2016**, *116(17)*, 10075-10166.
28. RJ S.C. "Shining Light on Photoredox Catalysis: Theory and Synthetic Applications" **2012**,
29. Michelin C., Hoffmann N. "Photosensitization and photocatalysis—perspectives in organic synthesis" *ACS Catalysis* **2018**, *8(12)*, 12046-12055.

30. Ravetz B.D., Tay N.E., Joe C.L., Sezen-Edmonds M., Schmidt M.A., Tan Y., Janey J.M., Eastgate M.D., Rovis T. "Development of a platform for near-infrared photoredox catalysis" *ACS central science* **2020**, *6(11)*, 2053-2059.
31. e Silva R.C., da Silva L.O., de Andrade Bartolomeu A., Brocksom T.J., de Oliveira K.T. "Recent applications of porphyrins as photocatalysts in organic synthesis: batch and continuous flow approaches" *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2020**, *16(1)*, 917-955.
32. Mersch J., Agazie Y., Menze M., Konkle M., Huber J.D., Geldenhuys W.J. "Gram-scale synthesis of the thiazolidinedione-based mitoNEET ligand NL-1 using a Hantzsch ester reduction" *Tetrahedron Letters* **2025**, 155863.
33. Zhilyaev K.A., Lipilin D.L., Kosobokov M.D., Samigullina A.I., Dilman A.D. "Preparation and evaluation of sterically hindered acridine photocatalysts" *Advanced Synthesis & Catalysis* **2022**, *364(18)*, 3295-3301.
34. Kupriyanets L.O., Zubkov M.O., Kosobokov M.D., Dilman A.D. "Synthesis and Evaluation of Silicon-Containing Acridine Photocatalysts" *ChemPhotoChem* **2025**, *9(9)*, e202500138.
35. Dulov D.A., Bogdanov A.V., Dorofeev S.G., Magdesieva T.V. "N, N'-Diaryldihydrophenazines as a Sustainable and Cost-Effective Alternative to Precious Metal Complexes in the Photoredox-Catalyzed Alkylation of Aryl Alkyl Ketones" *Molecules* **2022**, *28(1)*, 221.
36. Dulov D.A., Magdesieva T.V. "N, N'-Diaryldihydrophenazines as Visible-Light Photocatalysts for Anilines' Arylation Using a Dual Photoredox/Ni (II) Cross-Coupling Strategy" *The Journal of Organic Chemistry* **2023**, *88(17)*, 12765-12775.
37. Beletskaya I.P., Ananikov V.P. "Transition-metal-catalyzed C–S, C–Se, and C–Te bond formations via cross-coupling and atom-economic addition reactions. Achievements and challenges" *Chemical Reviews* **2022**, *122(21)*, 16110-16293.
38. Doucet H. "Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reactions of Alkylboronic Acid Derivatives or Alkyltrifluoroborates with Aryl, Alkenyl or Alkyl Halides and Triflates" *European Journal of Organic Chemistry* **2008**, *2008(12)*, 2013-2030.
39. Molander G.A., Ellis N. "Organotrifluoroborates: protected boronic acids that expand the versatility of the Suzuki coupling reaction" *Accounts of chemical research* **2007**, *40(4)*, 275-286.
40. Ruiz-Castillo P., Buchwald S.L. "Applications of palladium-catalyzed C–N cross-coupling reactions" *Chemical reviews* **2016**, *116(19)*, 12564-12649.
41. Vinicius Nora De Souza M. "Stille reaction: An important tool in the synthesis of complex natural products" *Current Organic Synthesis* **2006**, *3(3)*, 313-326.
42. Weng Z., Teo S., Hor T.A. "Metal unsaturation and ligand hemilability in Suzuki coupling" *Accounts of chemical research* **2007**, *40(8)*, 676-684.

43. Yin L., Liebscher J. "Carbon– carbon coupling reactions catalyzed by heterogeneous palladium catalysts" *Chemical Reviews* **2007**, *107*(1), 133-173.
44. Fernandes A.A., Jurberg I.D. "Synergisms between Metal and Photoredox Catalysis: Deconvoluting Complex Systems" *Química Nova* **2020**, *43*(7), 928-950.
45. Hoffmann N. "Combining photoredox and metal catalysis" *ChemCatChem* **2015**, *7*(3), 393-394.
46. Ciamician G. "The photochemistry of the future" *Science* **1912**, *36*(926), 385-394.
47. Hoffmann N. "Photochemical reactions as key steps in organic synthesis" *Chemical reviews* **2008**, *108*(3), 1052-1103.
48. Li P., Terrett J.A., Zbieg J.R. "Visible-light photocatalysis as an enabling technology for drug discovery: a paradigm shift for chemical reactivity" *ACS medicinal chemistry letters* **2020**, *11*(11), 2120-2130.
49. Roth H.D. "The beginnings of organic photochemistry" *Angewandte Chemie International Edition in English* **1989**, *28*(9), 1193-1207.
50. Lu Z., Yoon T.P. "Visible Light Photocatalysis of [2+ 2] Styrene Cycloadditions via Energy Transfer" *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2012**, *51*(41), 10329.
51. Yoon T.P. "Visible light photocatalysis: The development of photocatalytic radical ion cycloadditions" *ACS catalysis* **2013**, *3*(5), 895-902.
52. Yoon T.P., Ischay M.A., Du J. "Visible light photocatalysis as a greener approach to photochemical synthesis" *Nature chemistry* **2010**, *2*(7), 527-532.
53. Buglioni L., Raymenants F., Slattery A., Zondag S.D., Noël T. "Technological innovations in photochemistry for organic synthesis: flow chemistry, high-throughput experimentation, scale-up, and photoelectrochemistry" *Chemical Reviews* **2021**, *122*(2), 2752-2906.
54. Maheshwari A. "Scalability of Photochemical Processes" **2020**,
55. Nakanishi K., Mizuno K., Otsuji Y. "Intramolecular [2  $\pi$ + 2  $\pi$ ] photocycloaddition of Group 14 organometallic compounds bearing a styrene chromophore: a route to sila- and germa-cyclophanes and spiro compounds" *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* **1990**, *12*), 3362-3363.
56. Noël T., Escriba-Gelonch M., Huvaere K. "Industrial photochemistry: from laboratory scale to industrial scale" *Photochemical Processes in Continuous-Flow Reactors* **2017**, 245-267.
57. Roibu A., Morthala R.B., Leblebici M.E., Koziej D., Van Gerven T., Kuhn S. "Design and characterization of visible-light LED sources for microstructured photoreactors" *Reaction Chemistry & Engineering* **2018**, *3*(6), 849-865.

58. Shama G., Peppiatt C., Biguzzi M. "A novel thin film photoreactor" *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology* **1996**, *65(1)*, 56-64.
59. Straathof N.J., Su Y., Hessel V., Noël T. "Accelerated gas-liquid visible light photoredox catalysis with continuous-flow photochemical microreactors" *Nature protocols* **2016**, *11(1)*, 10-21.
60. Su Y., Straathof N.J., Hessel V., Noel T. "Photochemical transformations accelerated in continuous-flow reactors: basic concepts and applications" *Chemistry—A European Journal* **2014**, *20(34)*, 10562-10589.
61. Kaupp G., Stark M. "Selektivitäten bei der Photolyse von Diphenylcyclobutenen" *Chemische Berichte* **1978**, *111(11)*, 3608-3623.
62. Dissanayake K.C., Ebukuyo P.O., Dhahir Y.J., Wheeler K., He H. "A BODIPY-functionalized Pd II photoredox catalyst for Sonogashira C–C cross-coupling reactions" *Chemical Communications* **2019**, *55(34)*, 4973-4976.
63. Fredricks M., Köhler K. "Increased Conversion in the Heck Reaction Under Irradiation with Light" *Catalysis letters* **2009**, *133(1)*, 23-26.
64. Imperato G., König B. "Acceleration of Suzuki–Miyaura-and Stille-type Coupling Reactions by Irradiation with Near-UV-A Light" *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials* **2008**, *1(12)*, 993-996.
65. Osawa M., Nagai H., Akita M. "Photo-activation of Pd-catalyzed Sonogashira coupling using a Ru/bipyridine complex as energy transfer agent" *Dalton Transactions* **2007**, *8*, 827-829.
66. Zhang H., Huang X. "Ligand-Free Heck Reactions of Aryl Iodides: Significant Acceleration of the Rate through Visible Light Irradiation at Ambient Temperature" *Advanced Synthesis & Catalysis* **2016**, *358(23)*, 3736-3742.
67. Appukkuttan P., Husain M., Gupta R.K., Parmar V.S., Van der Eycken E. "A chemoselective microwave-assisted one-pot cross-Stille reaction of benzylic halides with 2 (1H)-pyrazinones using simultaneous cooling" *Synlett* **2006**, *2006(10)*, 1491-1496.
68. Herrero M.A., Kreamsner J.M., Kappe C.O. "Nonthermal microwave effects revisited: on the importance of internal temperature monitoring and agitation in microwave chemistry" *The Journal of organic chemistry* **2008**, *73(1)*, 36-47.
69. Leadbeater N.E., Pillsbury S.J., Shanahan E., Williams V.A. "An assessment of the technique of simultaneous cooling in conjunction with microwave heating for organic synthesis" *Tetrahedron* **2005**, *61(14)*, 3565-3585.
70. Caspar J.V. "Long-lived reactive excited states of zero-valent phosphine, phosphite, and arsine complexes of nickel, palladium and platinum" *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107(23)*, 6718-6719.

71. Chang I.J., Nocera D.G. "Oxidation photochemistry of dimolybdenum (II) diaryl phosphate promoted by visible light" *Inorganic Chemistry* **1989**, 28(24), 4309-4311.
72. Harvey P.D., Gray H.B. "Low-lying singlet and triplet electronic excited states of binuclear (d10-d10) palladium (0) and platinum (0) complexes" *Journal of the American Chemical Society* **1988**, 110(7), 2145-2147.
73. Tsubomura T., Ishikura A., Hoshino K., Narita H., Sakai K. "Photochemical C–C Bond Formation from Chlorobenzene Mediated by [Pd (PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]" *Chemistry letters* **1997**, 26(11), 1171-1172.
74. Tsubomura T., Sakai K. "Photochemical reactions of palladium (0) and platinum (0) phosphine complexes" *Coordination chemistry reviews* **1998**, 171(107-113).
75. Hendy C.M., Smith G.C., Xu Z., Lian T., Jui N.T. "Radical chain reduction via carbon dioxide radical anion (CO<sub>2</sub><sup>•-</sup>)" *Journal of the American Chemical Society* **2021**, 143(24), 8987-8992.
76. Shen Q., Cao K., Wen X., Li J. "Formate Salts: The Rediscovery of Their Radical Reaction under Light Irradiation Opens New Avenues in Organic Synthesis" *Advanced Synthesis & Catalysis* **2024**, 366(21), 4274-4293.
77. Xiao W., Zhang J., Wu J. "Recent advances in reactions involving carbon dioxide radical anion" *ACS Catalysis* **2023**, 13(24), 15991-16011.
78. Zhou W.-J., Cao G.-M., Zhang Z.-P., Yu D.-G. "Visible light-induced palladium-catalysis in organic synthesis" *Chemistry Letters* **2019**, 48(3), 181-191.
79. Cheung K.P.S., Sarkar S., Gevorgyan V. "Visible light-induced transition metal catalysis" *Chemical Reviews* **2021**, 122(2), 1543-1625.
80. Kurandina D., Parasram M., Gevorgyan V. "Visible Light-Induced Room-Temperature Heck Reaction of Functionalized Alkyl Halides with Vinyl Arenes/Heteroarenes" *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, 56(45), 14212-14216.
81. Zhang Z., Rogers C.R., Weiss E.A. "Energy transfer from CdS QDs to a photogenerated Pd complex enhances the rate and selectivity of a Pd-photocatalyzed heck reaction" *Journal of the American Chemical Society* **2019**, 142(1), 495-501.
82. Kurandina D., Rivas M., Radzhabov M., Gevorgyan V. "Heck reaction of electronically diverse tertiary alkyl halides" *Organic letters* **2018**, 20(2), 357-360.
83. Lee G.S., Kim D., Hong S.H. "Pd-catalyzed formal Mizoroki–Heck coupling of unactivated alkyl chlorides" *Nature communications* **2021**, 12(1), 991.
84. Wang G.-Z., Shang R., Cheng W.-M., Fu Y. "Irradiation-induced Heck reaction of unactivated alkyl halides at room temperature" *Journal of the American Chemical Society* **2017**, 139(50), 18307-18312.

85. Singh P., Shaikh A.C. "Photochemical Sonogashira coupling reactions: beyond traditional palladium–copper catalysis" *Chemical Communications* **2023**, 59(78), 11615-11630.
86. Ionova V.A., Abel A.S., Averin A.D., Beletskaya I.P. "Heterobinuclear Metallocomplexes as Photocatalysts in Organic Synthesis" *Catalysts* **2023**, 13(4), 768.
87. Yang C.-H., Liu Y.-H., Peng S.-M., Liu S.-T. "Photoaccelerated Suzuki–Miyaura and Sonogashira coupling reactions catalyzed by an Ir-Pd binuclear complex" *Molecular Catalysis* **2022**, 522(112232).
88. Mori K., Kawashima M., Yamashita H. "Visible-light-enhanced Suzuki–Miyaura coupling reaction by cooperative photocatalysis with an Ru–Pd bimetallic complex" *Chemical Communications* **2014**, 50(93), 14501-14503.
89. Yao S.-Y., Cao M.-L., Zhang X.-L. "Photoaccelerated energy transfer catalysis of the Suzuki–Miyaura coupling through ligand regulation on Ir(III)–Pd(II) bimetallic complexes" *RSC Advances* **2020**, 10(70), 42874-42882.
90. Ananikov V.P., Beletskaya I.P. "Toward the ideal catalyst: from atomic centers to a “cocktail” of catalysts" *Organometallics* **2012**, 31(5), 1595-1604.
91. Eremin D.B., Ananikov V.P. "Understanding active species in catalytic transformations: From molecular catalysis to nanoparticles, leaching, “Cocktails” of catalysts and dynamic systems" *Coordination Chemistry Reviews* **2017**, 346(2-19).
92. Sigeev A.S., Peregudov A.S., Cheprakov A.V., Beletskaya I.P. "The Palladium Slow-Release Pre-Catalysts and Nanoparticles in the “Phosphine-Free” Mizoroki–Heck and Suzuki–Miyaura Reactions" *Advanced Synthesis & Catalysis* **2015**, 357(2-3), 417-429.
93. Kalyani D., McMurtrey K.B., Neufeldt S.R., Sanford M.S. "Room-temperature C–H arylation: merger of Pd-catalyzed C–H functionalization and visible-light photocatalysis" *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133(46), 18566-18569.
94. Alberico D., Scott M.E., Lautens M. "Aryl– aryl bond formation by transition-metal-catalyzed direct arylation" *Chemical reviews* **2007**, 107(1), 174-238.
95. Ananikov V.P., Nickel: the “spirited horse” of transition metal catalysis. ACS Publications: 2015; Vol. 5, pp 1964-1971.
96. Han F.-S. "Transition-metal-catalyzed Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions: a remarkable advance from palladium to nickel catalysts" *Chemical Society Reviews* **2013**, 42(12), 5270-5298.
97. Terrett J.A., Cuthbertson J.D., Shurtleff V.W., MacMillan D.W. "Switching on elusive organometallic mechanisms with photoredox catalysis" *Nature* **2015**, 524(7565), 330-334.

98. Park B.Y., Pirnot M.T., Buchwald S.L. "Visible light-mediated (hetero) aryl amination using Ni (II) salts and photoredox catalysis in flow: a synthesis of tetracaine" *The Journal of Organic Chemistry* **2020**, 85(5), 3234-3244.
99. Zhu S., Li H., Li Y., Huang Z., Chu L. "Exploring visible light for carbon–nitrogen and carbon–oxygen bond formation via nickel catalysis" *Organic Chemistry Frontiers* **2023**, 10(2), 548-569.
100. Fromme D.D., Dotray P.A., Grichar W.J., Fernandez C.J. "Weed control and grain sorghum (*Sorghum bicolor*) tolerance to pyrasulfotole plus bromoxynil" *International Journal of Agronomy* **2012**, 2012(1), 951454.
101. Ivachtchenko A., Golovina E., Kadieva M., Mitkin O., Okun I. "Antagonists of Serotonin 5-HT<sub>6</sub> Receptors. VI. Substituted 3-(Phenylsulfonyl) Quinolines, Synthesis and Structure–Activity Relationships" *Pharmaceutical Chemistry Journal* **2015**, 48(10), 646-660.
102. King A.O., Yasuda N., Palladium-catalyzed cross-coupling reactions in the synthesis of pharmaceuticals. In *Organometallics in Process Chemistry*, Springer: 2004; pp 205-245.
103. Kumar R.R., Sahu B., Pathania S., Singh P.K., Akhtar M.J., Kumar B. "Piperazine, a key substructure for antidepressants: Its role in developments and structure-activity relationships" *ChemMedChem* **2021**, 16(12), 1878-1901.
104. Torborg C., Beller M. "Recent applications of palladium-catalyzed coupling reactions in the pharmaceutical, agrochemical, and fine chemical industries" *Advanced Synthesis & Catalysis* **2009**, 351(18), 3027-3043.
105. Alhamadsheh M.M., Waters N.C., Sachdeva S., Lee P., Reynolds K.A. "Synthesis and biological evaluation of novel sulfonyl-naphthalene-1, 4-diols as FabH inhibitors" *Bioorganic & medicinal chemistry letters* **2008**, 18(24), 6402-6405.
106. Devendar P., Yang G.-F. "Sulfur-containing agrochemicals" *Sulfur Chemistry* **2017**, 35-78.
107. Famigliini V., Silvestri R. "Indolylarylsulfones, a fascinating story of highly potent human immunodeficiency virus type 1 non-nucleoside reverse transcriptase inhibitors" *Antiviral Chemistry and Chemotherapy* **2018**, 26(2040206617753443).
108. Gopalsamy A., Shi M., Stauffer B., Bahat R., Billiard J., Ponce-de-Leon H., Seestaller-Wehr L., Fukayama S., Mangine A., Moran R. "Identification of diarylsulfone sulfonamides as secreted frizzled related protein-1 (sFRP-1) inhibitors" *Journal of medicinal chemistry* **2008**, 51(24), 7670-7672.
109. Ma Y., Liu R., Gong X., Li Z., Huang Q., Wang H., Song G. "Synthesis and herbicidal activity of N, N-diethyl-3-(arylselenonyl)-1 H-1, 2, 4-triazole-1-carboxamide" *Journal of agricultural and food chemistry* **2006**, 54(20), 7724-7728.

110. Silvestri R., De Martino G., La Regina G., Artico M., Massa S., Vargiu L., Mura M., Loi A.G., Marceddu T., La Colla P. "Novel indolyl aryl sulfones active against HIV-1 carrying NNRTI resistance mutations: synthesis and SAR studies" *Journal of medicinal chemistry* **2003**, *46*(12), 2482-2493.
111. Torisawa Y., Nishi T., Minamikawa J.-i. "Progress in arylpiperazine synthesis by the catalytic amination reaction" *Bioorganic & medicinal chemistry* **2002**, *10*(12), 4023-4027.
112. Wozel G., Blasum C. "Dapsone in dermatology and beyond" *Archives of dermatological research* **2014**, *306*(2), 103-124.
113. Choudary B.M., Chowdari N.S., Kantam M.L. "Friedel–Crafts sulfonylation of aromatics catalysed by solid acids: An eco-friendly route for sulfone synthesis" *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* **2000**, *16*), 2689-2693.
114. Graybill B.M. "Synthesis of aryl sulfones" *The Journal of Organic Chemistry* **1967**, *32*(9), 2931-2933.
115. Olah G.A., Kobayashi S., Nishimura J. "Aromatic substitution. XXXI. Friedel-Crafts sulfonylation of benzene and toluene with alkyl- and arylsulfonyl halides and anhydrides" *Journal of the American Chemical Society* **1973**, *95*(2), 564-569.
116. Joseph D., Idris M.A., Chen J., Lee S. "Recent advances in the catalytic synthesis of arylsulfonyl compounds" *ACS Catalysis* **2021**, *11*(7), 4169-4204.
117. Liang S., Hofman K., Friedrich M., Keller J., Manolikakes G. "Recent progress and emerging technologies towards a sustainable synthesis of sulfones" *ChemSusChem* **2021**, *14*(22), 4878-4902.
118. Cacchi S., Fabrizi G., Goggiamani A., Parisi L.M., Bernini R. "Unsymmetrical diaryl sulfones and aryl vinyl sulfones through palladium-catalyzed coupling of aryl and vinyl halides or triflates with sulfinic acid salts" *The Journal of Organic Chemistry* **2004**, *69*(17), 5608-5614.
119. Baskin J.M., Wang Z. "An efficient copper catalyst for the formation of sulfones from sulfinic acid salts and aryl iodides" *Organic Letters* **2002**, *4*(25), 4423-4425.
120. Anghileri L., Baunis H., Bena A.R., Giannoudis C., Burke J.H., Reischauer S., Merschjann C., Wallick R.F., Al Said T., Adams C.E. "Evidence for a unifying NiI/NiIII mechanism in light-mediated cross-coupling catalysis" *Journal of the American Chemical Society* **2025**, *147*(16), 13169-13179.
121. Cavedon C., Gisbertz S., Reischauer S., Vogl S., Sperlich E., Burke J.H., Wallick R.F., Schrottke S., Hsu W.H., Anghileri L. "Intraligand charge transfer enables visible-light-mediated nickel-catalyzed cross-coupling reactions" *Angewandte Chemie* **2022**, *134*(46), e202211433.

122. Zhu C., Li Y.-X., Liu C.-H., Cong H.-P., Zhu Y.-Y., Lin W. "Integration of N-Aryl Phenoxazine Photosensitizers and Nickel Catalysts in Polymer Supports Enhances Photocatalytic Organic Transformations" *ACS Catalysis* **2024**, *14*(23), 17609-17621.
123. Yan Q., Cui W., Song X., Xu G., Jiang M., Sun K., Lv J., Yang D. "Sulfonylation of aryl halides by visible light/copper catalysis" *Organic Letters* **2021**, *23*(9), 3663-3668.
124. Yue H., Zhu C., Rueping M. "Cross-coupling of sodium sulfinates with aryl, heteroaryl, and vinyl halides by nickel/photoredox dual catalysis" *Angewandte Chemie* **2018**, *130*(5), 1385-1389.
125. Liu N.-W., Hofman K., Herbert A., Manolikakes G. "Visible-light photoredox/nickel dual catalysis for the cross-coupling of sulfinic acid salts with aryl iodides" *Organic Letters* **2018**, *20*(3), 760-763.
126. Cabrera-Afonso M.J., Lu Z.-P., Kelly C.B., Lang S.B., Dykstra R., Gutierrez O., Molander G.A. "Engaging sulfinate salts via Ni/photoredox dual catalysis enables facile C sp<sup>2</sup>-SO<sub>2</sub> R coupling" *Chemical Science* **2018**, *9*(12), 3186-3191.
127. Jiang S., Zhang Z.-T., Young D.J., Chai L.-L., Wu Q., Li H.-X. "Visible-light mediated cross-coupling of aryl halides with sodium sulfinates via carbonyl-photoredox/nickel dual catalysis" *Organic Chemistry Frontiers* **2022**, *9*(5), 1437-1444.
128. Ding S., Tian W., Lv Q., Miao Z., Xu L. "A Nickel/Organoboron-Catalyzed Coupling of Aryl Bromides with Sodium Sulfinates: The Synthesis of Sulfones under Visible Light" *Molecules* **2024**, *29*(14), 3418.
129. Ghosh I., Shlapakov N., Karl T.A., Düker J., Nikitin M., Burykina J.V., Ananikov V.P., König B. "General cross-coupling reactions with adaptive dynamic homogeneous catalysis" *Nature* **2023**, *619*(7968), 87-93.
130. Corcoran E.B., Pirnot M.T., Lin S., Dreher S.D., DiRocco D.A., Davies I.W., Buchwald S.L., MacMillan D.W. "Aryl amination using ligand-free Ni (II) salts and photoredox catalysis" *Science* **2016**, *353*(6296), 279-283.
131. Oderinde M.S., Jones N.H., Juneau A., Frenette M., Aquila B., Tentarelli S., Robbins D.W., Johannes J.W. "Highly Chemoselective Iridium Photoredox and Nickel Catalysis for the Cross-Coupling of Primary Aryl Amines with Aryl Halides" *Angewandte Chemie* **2016**, *128*(42), 13413-13417.
132. Key R.J., Vannucci A.K. "Nickel dual photoredox catalysis for the synthesis of aryl amines" *Organometallics* **2018**, *37*(9), 1468-1472.
133. Zhu D.-L., Li J., Young D.J., Wang Y., Li H.-X. "Visible-light-initiated nickel-catalyzed amination of aryl halides using thioxanthen-9-one as a photocatalyst" *Organic Chemistry Frontiers* **2023**, *10*(14), 3612-3618.

134. Wang H., Li F., Yang W., Wang Y., Miskevich A.A., Loiko V.A., Zhang L., Tao S. "Impact of Adding N-hexylamine to Nickel Metallophotoredox C–N Coupling to Form Diarylamines" *The Journal of Organic Chemistry* **2025**, *90*(3), 1233-1244.
135. Lim C.-H., Kudisch M., Liu B., Miyake G.M. "C–N cross-coupling via photoexcitation of nickel–amine complexes" *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140*(24), 7667-7673.
136. Kudisch M., Lim C.-H., Thordarson P., Miyake G.M. "Energy transfer to Ni-amine complexes in dual catalytic, light-driven C–N cross-coupling reactions" *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141*(49), 19479-19486.
137. Morofuji T., Ikarashi G., Kano N. "Photocatalytic C–H amination of aromatics overcoming redox potential limitations" *Organic Letters* **2020**, *22*(7), 2822-2827.
138. Corcoran E.B., McMullen J.P., Lévesque F., Wismer M.K., Naber J.R. "Photon Equivalents as a Parameter for Scaling Photoredox Reactions in Flow: Translation of Photocatalytic C–N Cross-Coupling from Lab Scale to Multikilogram Scale" *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, *59*(29), 11964-11968.
139. Bahri J., Deolka S., Vardhanapu P.K., Khaskin E., Govindarajan R., Fayzullin R.R., Vasylevskiy S., Khusnutdinova J.R. "Photoinduced Carbon–Heteroatom Cross-Coupling Catalyzed by Nickel Naphthyridine Complexes" *ChemCatChem* **2023**, *15*(24), e202301142.
140. Thoke M.B., Sun G.-J., Borse R.A., Lin P., Lin S.-X. "Unimolecular cooperative metallaphotocatalysis with conjugately bridged Ir–Ni complexes and its applications in organic coupling reactions" *Organic Chemistry Frontiers* **2022**, *9*(7), 1797-1807.
141. Song G., Zhang W., Song J., Li Q., Feng Y., Liang H., Kang T., Dong J., Li G., Fan J. "General method for carbon–heteroatom cross-coupling reactions via semiheterogeneous red-light metallaphotocatalysis" *Nature Communications* **2025**, *16*(1), 7045.
142. Gisbertz S., Reischauer S., Pieber B. "Overcoming limitations in dual photoredox/nickel-catalysed C–N cross-couplings due to catalyst deactivation" *Nature Catalysis* **2020**, *3*(8), 611-620.
143. Lin Q., Dawson G., Diao T. "Experimental electrochemical potentials of nickel complexes" *Synlett* **2021**, *32*(16), 1606-1620.
144. Bradley R.D., McManus B.D., Yam J.G., Carta V., Bahamonde A. "Mechanistic evidence of a Ni (0/II/III) cycle for nickel photoredox amide arylation" *Angewandte Chemie International Edition* **2023**, *62*(43), e202310753.
145. Till N.A., Tian L., Dong Z., Scholes G.D., MacMillan D.W. "Mechanistic analysis of metallaphotoredox C–N coupling: photocatalysis initiates and perpetuates Ni (I)/Ni (III) coupling activity" *Journal of the American Chemical Society* **2020**, *142*(37), 15830-15841.
146. Ting S.I., Williams W.L., Doyle A.G. "Oxidative addition of aryl halides to a Ni (I)-bipyridine complex" *Journal of the American Chemical Society* **2022**, *144*(12), 5575-5582.

147. Dolcini L., Solida A., Lavelli D., Hidalgo-Núñez A.M., Gandini T., Fornara M., Colella A., Bossi A., Penconi M., Fiorito D. "Bifunctional photocatalysts display proximity-enhanced catalytic activity in metallaphotoredox C–O coupling" *ACS Catalysis* **2024**, *14*(24), 18651-18659.
148. Li J., Zhang D., Hu Z. "Ligand-Enabled "Two-in-One" Metallaphotocatalytic Cross Couplings" *ACS Catalysis* **2025**, *15*(3), 1635-1654.
149. Chao D., Zhao M. "Robust Cooperative Photo-oxidation of Sulfides without Sacrificial Reagent under Air Using a Dinuclear RuII–CuII Assembly" *ChemSusChem* **2017**, *10*(17), 3358-3362.
150. Iali W., Lanoe P.H., Torelli S., Jouvenot D., Loiseau F., Lebrun C., Hamelin O., Ménage S. "A ruthenium (II)–copper (II) dyad for the photocatalytic oxygenation of organic substrates mediated by dioxygen activation" *Angewandte Chemie* **2015**, *127*(29), 8535-8539.
151. Kumar P., Joshi C., Srivastava A.K., Gupta P., Boukherroub R., Jain S.L. "Visible light assisted photocatalytic [3+ 2] azide–alkyne "Click" reaction for the synthesis of 1, 4-substituted 1, 2, 3-triazoles using a novel bimetallic Ru–Mn complex" *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2016**, *4*(1), 69-75.
152. Dini D., Pryce M.T., Schulz M., Vos J.G. "Metallosupramolecular assemblies for application as photocatalysts for the production of solar fuels" **2015**,
153. Pirzada B.M., Dar A.H., Shaikh M.N., Qurashi A. "Reticular-chemistry-inspired supramolecule design as a tool to achieve efficient photocatalysts for CO<sub>2</sub> reduction" *ACS omega* **2021**, *6*(44), 29291-29324.
154. Tamaki Y., Ishitani O. "Supramolecular Photocatalysts for the Reduction of CO<sub>2</sub>" *ACS Catalysis* **2017**, *7*(5), 3394-3409.
155. Bindra G.S., Schulz M., Paul A., Groarke R., Soman S., Inglis J.L., Browne W.R., Pfeffer M.G., Rau S., MacLean B.J. "The role of bridging ligand in hydrogen generation by photocatalytic Ru/Pd assemblies" *Dalton Transactions* **2012**, *41*(42), 13050-13059.
156. Bindra G.S., Schulz M., Paul A., Soman S., Groarke R., Inglis J., Pryce M.T., Browne W.R., Rau S., Maclean B.J. "The effect of peripheral bipyridine ligands on the photocatalytic hydrogen production activity of Ru/Pd catalysts" *Dalton Transactions* **2011**, *40*(41), 10812-10814.
157. Kowacs T., O'Reilly L., Pan Q., Huijser A., Lang P., Rau S., Browne W.R., Pryce M.T., Vos J.G. "Subtle changes to peripheral ligands enable high turnover numbers for photocatalytic hydrogen generation with supramolecular photocatalysts" *Inorganic chemistry* **2016**, *55*(6), 2685-2690.
158. Pan Q., Mecozzi F., Korterik J.P., Vos J.G., Browne W.R., Huijser A. "The Critical Role Played by the Catalytic Moiety in the Early-Time Photodynamics of Hydrogen-Generating Bimetallic Photocatalysts" *ChemPhysChem* **2016**, *17*(17), 2654-2659.

159. White J.K., Brewer K.J. "A new Ru, Ru, Pt supramolecular architecture for photocatalytic H<sub>2</sub> production" *Chemical Communications* **2015**, 51(89), 16123-16126.
160. Karnahl M., Kuhnt C., Ma F., Yartsev A., Schmitt M., Dietzek B., Rau S., Popp J. "Tuning of photocatalytic hydrogen production and photoinduced intramolecular electron transfer rates by regioselective bridging ligand substitution" *ChemPhysChem* **2011**, 12(11), 2101-2109.
161. Pfeffer M.G., Kowacs T., Wächtler M., Guthmuller J., Dietzek B., Vos J.G., Rau S. "Optimization of Hydrogen-Evolving Photochemical Molecular Devices" *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, 54(22), 6627-6631.
162. Pfeffer M.G., Schäfer B., Smolentsev G., Uhlig J., Nazarenko E., Guthmuller J., Kuhnt C., Waechtler M., Dietzek B., Sundström V. "Palladium versus platinum: the metal in the catalytic center of a molecular photocatalyst determines the mechanism of the hydrogen production with visible light" *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, 54(17), 5044-5048.
163. Mengele A.K., Kaufhold S., Streb C., Rau S. "Generation of a stable supramolecular hydrogen evolving photocatalyst by alteration of the catalytic center" *Dalton Transactions* **2016**, 45(15), 6612-6618.
164. Pfeffer M., Zedler L., Kupfer S., Paul M., Schwalbe M., Peuntinger K., Guldi D., Guthmuller J., Popp J., Gräfe S. "Tuning of photocatalytic activity by creating a tridentate coordination sphere for palladium" *Dalton Transactions* **2014**, 43(30), 11676-11686.
165. Kaufhold S., Imanbaew D., Riehn C., Rau S. "Rational in situ tuning of a supramolecular photocatalyst for hydrogen evolution" *Sustainable Energy & Fuels* **2017**, 1(10), 2066-2070.
166. Kimura E., Bu X., Shionoya M., Wada S., Maruyama S. "A new nickel (II) cyclam (cyclam= 1, 4, 8, 11-tetraazacyclotetradecane) complex covalently attached to tris (1, 10-phenanthroline) ruthenium (2+). A new candidate for the catalytic photoreduction of carbon dioxide" *Inorganic Chemistry* **1992**, 31(22), 4542-4546.
167. Kimura E., Wada S., Shionoya M., Okazaki Y. "New series of multifunctionalized nickel (II)-cyclam (cyclam= 1, 4, 8, 11-tetraazacyclotetradecane) complexes. Application to the photoreduction of carbon dioxide" *Inorganic Chemistry* **1994**, 33(4), 770-778.
168. Kimura E., Wada S., Shionoya M., Takahashi T., Litaka Y. "A novel cyclam–nickel (II) complex appended with a tris-(2, 2'-bipyridine) ruthenium (II) complex (cyclam= 1, 4, 8, 11-tetraazacyclotetradecane)" *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1990**, 5), 397-398.
169. Gholamkhash B., Mametsuka H., Koike K., Tanabe T., Furue M., Ishitani O. "Architecture of supramolecular metal complexes for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction: ruthenium–rhenium Bi- and tetranuclear complexes" *Inorganic chemistry* **2005**, 44(7), 2326-2336.

170. Ohkubo K., Yamazaki Y., Nakashima T., Tamaki Y., Koike K., Ishitani O. "Photocatalyses of Ru (II)–Re (I) binuclear complexes connected through two ethylene chains for CO<sub>2</sub> reduction" *Journal of Catalysis* **2016**, 343(278-289).
171. Fabry D.C., Koizumi H., Ghosh D., Yamazaki Y., Takeda H., Tamaki Y., Ishitani O. "A Ru (II)–Mn (I) supramolecular photocatalyst for CO<sub>2</sub> reduction" *Organometallics* **2020**, 39(9), 1511-1518.
172. Li M., Chia X.L., Zhu Y. "Tethered photocatalyst-directed palladium-catalysed C–H allenylation of N-aryl tetrahydroisoquinolines" *Chemical Communications* **2022**, 58(30), 4719-4722.
173. Bayer L., Birenheide B.S., Krämer F., Lebedkin S., Breher F. "Heterobimetallic Gold/Ruthenium Complexes Synthesized via Post-functionalization and Applied in Dual Photoredox Gold Catalysis" *Chemistry–A European Journal* **2022**, 28(57), e202201856.
174. Queffelec C., Pati P.B., Pellegrin Y. "Fifty shades of phenanthroline: synthesis strategies to functionalize 1, 10-phenanthroline in all positions" *Chemical Reviews* **2024**, 124(11), 6700-6902.
175. Seward C., Jia W.-l., Wang R.-Y., Wang S. "Palladium (II) Complexes of Bowls, Pinwheels, Cages, and N, C, N-Pincers of Starburst Ligands 1, 3, 5-Tris (di-2-pyridylamino) benzene and 2, 4, 6-Tris (di-2-pyridylamino)-1, 3, 5-triazene" *Inorganic chemistry* **2004**, 43(3), 978-985.
176. Morozkov G.V., Abel A.S., Lyssenko K.A., Roznyatovsky V.A., Averin A.D., Beletskaya I.P., Bessmertnykh-Lemeune A. "Ruthenium (II) complexes with phosphonate-substituted phenanthroline ligands as reusable photoredox catalysts" *Dalton Transactions* **2024**, 53(2), 535-551.
177. Xiao X., Sakamoto J., Tanabe M., Yamazaki S., Yamabe S., Matsumura-Inoue T. "Microwave synthesis and electrochemical study on ruthenium (II) polypyridine complexes" *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, 527(1-2), 33-40.
178. Ye B.-H., Ji L.-N., Xue F., Mak T.C. "Synthesis, characterization and crystal structure of ruthenium (II) polypyridyl complexes" *Transition Metal Chemistry* **1999**, 24(1), 8-12.
179. Brookhart M., Green M.L., Parkin G. "Agostic interactions in transition metal compounds" *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2007**, 104(17), 6908-6914.
180. Huang W., Ogawa T. "Spontaneous resolution of  $\Delta$  and  $\Lambda$  enantiomeric pair of [Ru (phen)(bpy) 2](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (phen= 1, 10-phenanthroline, bpy= 2, 2'-bipyridine) by conglomerate crystallization" *Polyhedron* **2006**, 25(6), 1379-1385.
181. Morozkov G.V., Abel A.S., Filatov M.A., Nefedov S.E., Roznyatovsky V.A., Cheprakov A.V., Mitrofanov A.Y., Ziankou I.S., Averin A.D., Beletskaya I.P. "Ruthenium (II) complexes with phosphonate-substituted phenanthroline ligands: synthesis, characterization and use in organic photocatalysis" *Dalton Transactions* **2022**, 51(36), 13612-13630.

182. Aguado J.E., Crespo O., Gimeno M.C., Jones P.G., Laguna A., Nieto Y., Metal Complexes with Mono-and Bis {[bis (2-pyridyl) amino] carbonyl} ferrocene Ligands. Wiley Online Library: 2008.
183. Antonioli B., Bray D.J., Clegg J.K., Gloe K., Gloe K., Jäger A., Jolliffe K.A., Kataeva O., Lindoy L.F., Steel P.J. "Interaction of copper (II) and palladium (II) with linked 2, 2'-dipyridylamine derivatives: Synthetic and structural studies" *Polyhedron* **2008**, 27(13), 2889-2898.
184. Fakh S., Tung W.C., Eierhoff D., Mock C., Krebs B. "Dinuclear and Mononuclear Platinum (II) and Palladium (II) Complexes with Modified 2, 2'-Dipyridylamine Ligands Featuring a Cisplatin Analogous Structure Motif" *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2005**, 631(8), 1397-1402.
185. Abel A.S., Zenkov I.S., Averin A.D., Cheprakov A.V., Bessmertnykh-Lemeune A.G., Orlinson B.S., Beletskaya I.P. "Tuning the Luminescent Properties of Ruthenium (II) Amino-1, 10-Phenanthroline Complexes by Varying the Position of the Amino Group on the Heterocycle" *ChemPlusChem* **2019**, 84(5), 498-503.
186. Ghosh A., Ganguly B., Das A. "Urea-based ruthenium (II)- polypyridyl complex as an optical sensor for anions: Synthesis, characterization, and binding studies" *Inorganic chemistry* **2007**, 46(23), 9912-9918.
187. Inagaki A., Yatsuda S., Edure S., Suzuki A., Takahashi T., Akita M. "Synthesis of Pd complexes combined with photosensitizing of a ruthenium (II) polypyridyl moiety through a series of substituted bipyrimidine bridges. Substituent effect of the bridging ligand on the photocatalytic dimerization of  $\alpha$ -methylstyrene" *Inorganic chemistry* **2007**, 46(7), 2432-2445.
188. Nitadori H., Takahashi T., Inagaki A., Akita M. "Enhanced photocatalytic activity of  $\alpha$ -methylstyrene oligomerization through effective metal-to-ligand charge-transfer localization on the bridging ligand" *Inorganic Chemistry* **2012**, 51(1), 51-62.
189. Amatore C., Jutand A., M'Barki M.A. "Evidence of the formation of zerovalent palladium from Pd (OAc)<sub>2</sub> and triphenylphosphine" *Organometallics* **1992**, 11(9), 3009-3013.
190. Csákai Z., Skoda-Földes R., Kollár L. "NMR investigation of Pd (II)-Pd (0) reduction in the presence of mono-and ditertiary phosphines" *Inorganica chimica acta* **1999**, 286(1), 93-97.
191. Palladino C., Fantoni T., Ferrazzano L., Muzzi B., Ricci A., Tolomelli A., Cabri W. "New mechanistic insights into the copper-free Heck-Cassar-Sonogashira cross-coupling reaction" *ACS Catalysis* **2023**, 13(18), 12048-12061.
192. Shmidt A., Smirnov V. "The NMR study of the mechanism of alkene arylation with anhydrides of aromatic acids" *Kinetics and catalysis* **2002**, 43(2), 195-198.

193. Elhage A., Lanterna A.E., Scaiano J.C. "Light-induced sonogashira C–C coupling under mild conditions using supported palladium nanoparticles" *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2018**, 6(2), 1717-1722.
194. Ochola J.R., Wolf M. "The effect of photocatalyst excited state lifetime on the rate of photoredox catalysis" *Organic & biomolecular chemistry* **2016**, 14(38), 9088-9092.
195. Shaw M.H., Twilton J., MacMillan D.W. "Photoredox catalysis in organic chemistry" *The Journal of organic chemistry* **2016**, 81(16), 6898-6926.
196. Ukai T., Kawazura H., Ishii Y., Bonnet J., Ibers J.A. "Chemistry of dibenzylideneacetone-palladium (0) complexes: I. Novel tris (dibenzylideneacetone) dipalladium (solvent) complexes and their reactions with quinones" *Journal of Organometallic Chemistry* **1974**, 65(2), 253-266.
197. Lay P.A., Sargeson A.M., Taube H., Chou M.H., Creutz C. "Cis-Bis (2, 2'-Bipyridine-N, N') Complexes of Ruthenium (III)/(II) and Osmium (III)/(II)" *Inorganic Syntheses* **1986**, 291-299.
198. Bu M.-j., Cai C., Gallou F., Lipshutz B.H. "PQS-enabled visible-light iridium photoredox catalysis in water at room temperature" *Green chemistry* **2018**, 20(6), 1233-1237.
199. Griffiths O.M., Esteves H.A., Emmet D.C., Ley S.V. "Photoredox-Catalyzed Preparation of Sulfones Using Bis-Piperidine Sulfur Dioxide—An Underutilized Reagent for SO<sub>2</sub> Transfer" *Chemistry—A European Journal* **2024**, 30(12), e202303976.
200. Tzalis D., Tor Y., Salvatorre F., Siegel S.J. "Simple one-step synthesis of 3-bromo-and 3, 8-dibromo-1, 10-phenanthroline: Fundamental building blocks in the design of metal chelates" *Tetrahedron letters* **1995**, 36(20), 3489-3490.
201. Halcrow B.E., Kermack W.O. "43. Attempts to find new antimalarials. Part XXIV. Derivatives of o-phenanthroline (7 : 8 : 3' : 2'-pyridoquinoline)" *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1946**, 0), 155-157.
202. Graf G.I., Hastreiter D., da Silva L.E., Rebelo R.A., Montalban A.G., McKillop A. "The synthesis of aromatic diazatriangles from phenylenediamine-bis (methylene Meldrum's acid) derivatives" *Tetrahedron* **2002**, 58(44), 9095-9100.
203. Topchiy M.A., Dzhevakov P.B., Rubina M.S., Morozov O.S., Asachenko A.F., Nechaev M.S. "Solvent-Free Buchwald–Hartwig (Hetero) arylation of Anilines, Diarylamines, and Dialkylamines Mediated by Expanded-Ring N-Heterocyclic Carbene Palladium Complexes" *European Journal of Organic Chemistry* **2016**, 2016(10), 1908-1914.
204. Sagadevan A., Hwang K.C. "Photo-Induced Sonogashira C C Coupling Reaction Catalyzed by Simple Copper (I) Chloride Salt at Room Temperature" *Advanced Synthesis & Catalysis* **2012**, 354(18), 3421-3427.

205. Zhu D.L., Wu Q., Li H.Y., Li H.X., Lang J.P. "Hantzsch Ester as a Visible-Light Photoredox Catalyst for Transition-Metal-Free Coupling of Arylhalides and Arylsulfonates" *Chemistry–A European Journal* **2020**, *26(16)*, 3484-3488.
206. Umierski N., Manolikakes G. "Metal-free synthesis of diaryl sulfones from arylsulfinic acid salts and diaryliodonium salts" *Organic letters* **2013**, *15(1)*, 188-191.
207. Wang L., Wei J., Wu R., Cheng G., Li X., Hu J., Hu Y., Sheng R. "The stability and reactivity of tri-, di-, and monofluoromethyl/methoxy/methylthio groups on arenes under acidic and basic conditions" *Organic Chemistry Frontiers* **2017**, *4(2)*, 214-223.
208. Zou J., Li F., Tao F.G. "Microwave-assisted synthesis of diaryl or aryl-alkyl sulfones without catalyst" *Chinese Chemical Letters* **2009**, *20(1)*, 17-20.
209. Zhao J., Niu S., Jiang X., Jiang Y., Zhang X., Sun T., Ma D. "A class of amide ligands enable Cu-catalyzed coupling of (hetero) aryl halides with sulfinic acid salts under mild conditions" *The Journal of Organic Chemistry* **2018**, *83(12)*, 6589-6598.
210. Fu Y., Zhu W., Zhao X., Hügel H., Wu Z., Su Y., Du Z., Huang D., Hu Y. "CuI catalyzed sulfonylation of organozinc reagents with sulfonyl halides" *Organic & Biomolecular Chemistry* **2014**, *12(25)*, 4295-4299.
211. Truce W.E., Heuring D.L. "Preparation and photodecomposition of. alpha.-toluenesulfonyl iodide" *The Journal of Organic Chemistry* **1974**, *39(2)*, 245-246.
212. Nishio R., Wessely S., Sugiura M., Kobayashi S. "Synthesis of acridone derivatives using polymer-supported palladium and scandium catalysts" *Journal of Combinatorial Chemistry* **2006**, *8(4)*, 459-461.
213. Shu X.-Z., Xia X.-F., Yang Y.-F., Ji K.-G., Liu X.-Y., Liang Y.-M. "Selective functionalization of sp<sup>3</sup> C–H bonds adjacent to nitrogen using (diacetoxyiodo) benzene (DIB)" *The Journal of Organic Chemistry* **2009**, *74(19)*, 7464-7469.
214. Osorio-Lozada A., Tovar-Miranda R., Olivo H.F. "Biotransformation of N-piperidinylacetophenone with *Beauveria bassiana* ATCC-7159" *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* **2008**, *55(1-2)*, 30-36.
215. Herbivo C., Comel A., Kirsch G., Raposo M.M.M. "Synthesis of 5-aryl-5'-formyl-2, 2'-bithiophenes as new precursors for nonlinear optical (NLO) materials" *Tetrahedron* **2009**, *65(10)*, 2079-2086.
216. Khadra A., Mayer S., Mitchell D., Rodriguez M.J., Organ M.G. "A general protocol for the broad-spectrum cross-coupling of nonactivated sterically hindered 1 and 2 amines" *Organometallics* **2017**, *36(18)*, 3573-3577.

217. Suárez-Pantiga S., Hernández-Ruiz R., Virumbrales C., Pedrosa M.R., Sanz R. "Reductive molybdenum-catalyzed direct amination of boronic acids with nitro compounds" *Angewandte Chemie* **2019**, *131*(7), 2151-2155.
218. Pretorius S.I., Breytenbach W.J., De Kock C., Smith P.J., N'Da D.D. "Synthesis, characterization and antimalarial activity of quinoline–pyrimidine hybrids" *Bioorganic & medicinal chemistry* **2013**, *21*(1), 269-277.

## 8. Приложения

### Приложение 1. ЯМР-исследование структуры комплексов.

Спектры зарегистрированы на спектрометре Agilent 400 MR в  $CD_3CN$  или  $CDCl_3$ ; остаточный сигнал  $CHD_2CN$  или  $CHCl_3$  использовали в качестве внутреннего стандарта. Значения химических сдвигов ( $\delta$ ) приведены в м.д., значения констант спин-спинового взаимодействия ( $J$ ) приведены в Гц.

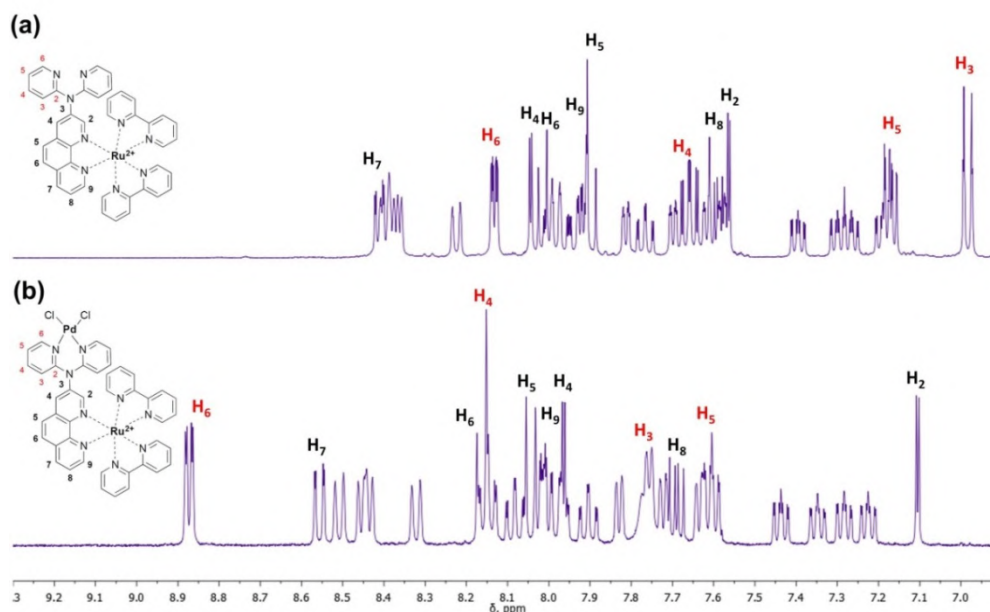


Рисунок П1. Сравнение  $^1H$  ЯМР-спектров комплексов **Ru(BL1)** и **Ru(BL1)Pd** (400 МГц,  $CD_3CN$ , 298 К).

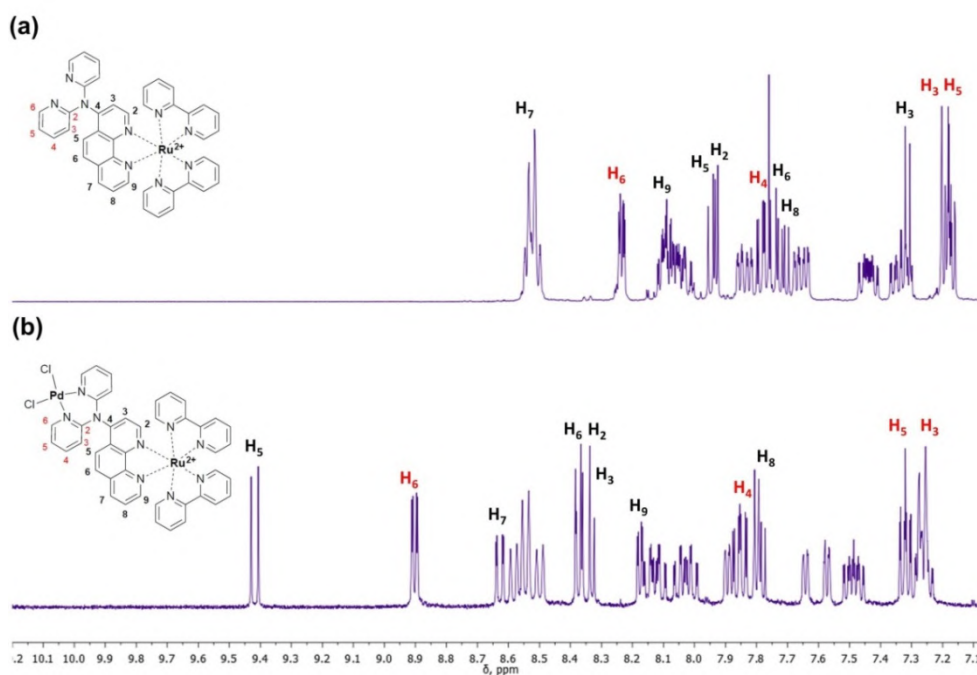


Рисунок П2. Сравнение  $^1H$  ЯМР-спектров комплексов **Ru(BL2)** и **Ru(BL2)Pd** (400 МГц,  $CD_3CN$ , 298 К).

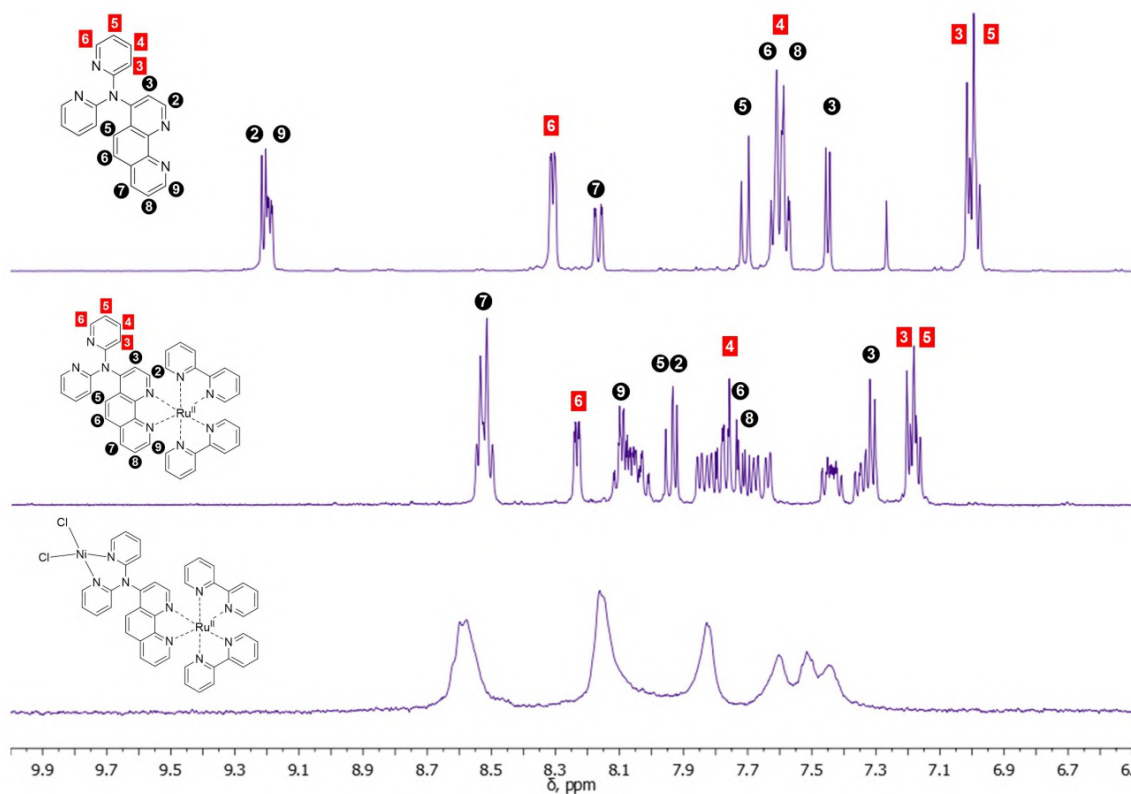


Рисунок ПЗ. Сравнение  $^1\text{H}$  ЯМР-спектров **BL2** ( $\text{CDCl}_3$ ), **Ru(BL2)** ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) и **Ru(BL2)Ni** ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) (400 МГц, 298 К).

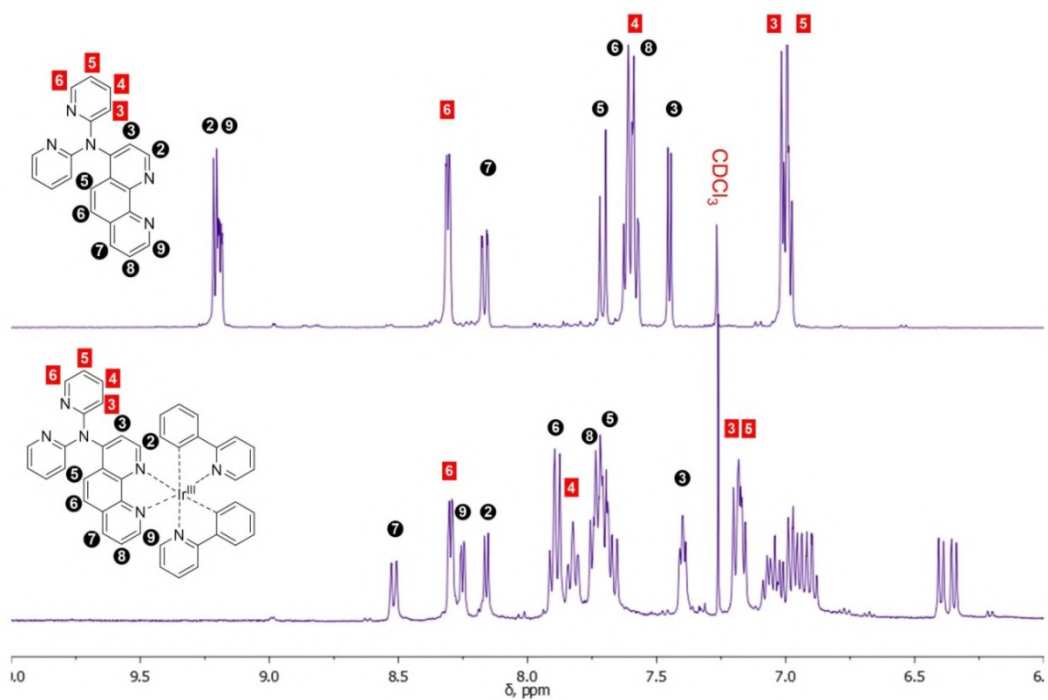


Рисунок П4. Сравнение  $^1\text{H}$  ЯМР-спектров **BL2** и **Ir(BL2)** (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , 298 К).

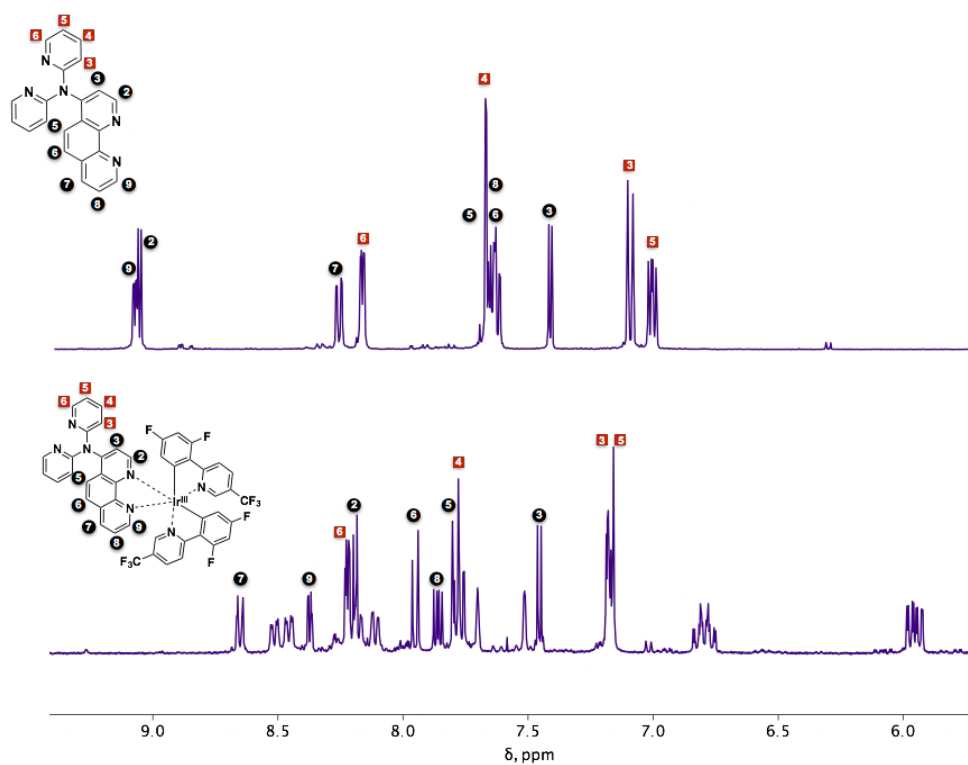
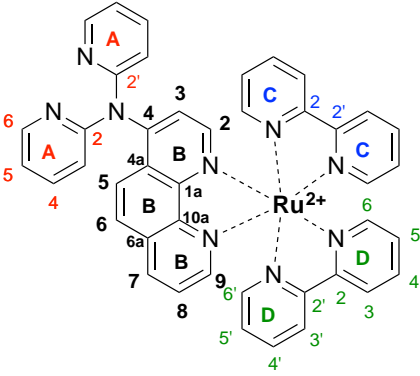


Рисунок П5. Сравнение <sup>1</sup>H ЯМР-спектров **BL2** и **(dFCF<sub>3</sub>)Ir(BL2)** (400 МГц, CD<sub>3</sub>CN, 298 К).

Таблица III. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР комплекса Ru(BL1) (CD<sub>3</sub>CN).

Отнесение		Химический сдвиг (м.д.)		J (Гц)	
		<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	H-H	
<b>A</b>	<b>2,2'</b>	-	156.16		
<b>A</b>	<b>3,3'</b>	7.00	118.25	8.1 (4,4')	0.9 (6,6')
<b>A</b>	<b>4,4'</b>	7.73	138.90	8.1 (3,3')	7.7 (5,5')
<b>A</b>	<b>5,5'</b>	7.19	121.01	7.7 (5,5')	4.9 (6,6'), 0.9 (3,3')
<b>A</b>	<b>6,6'</b>	8.23	148.78	4.9 (5,5')	2.0 (4,4'), 0.9 (3,3')
<b>B</b>	<b>1a</b>	-	131.35		
<b>B</b>	<b>2</b>	7.62	149.30	2.2 (4)	
<b>B</b>	<b>3</b>	-	143.13		
<b>B</b>	<b>4</b>	8.14	126.88	2.2 (2)	
<b>B</b>	<b>4a</b>	-	142.30		
<b>B</b>	<b>5</b>	7.98	127.55	8.9 (6)	
<b>B</b>	<b>6</b>	8.11	128.18	8.9 (5)	
<b>B</b>	<b>6a</b>	-	129.88		
<b>B</b>	<b>7</b>	8.54	136.73	8.2 (8)	1.3 (9)
<b>B</b>	<b>8</b>	7.65	125.14	8.2 (7)	5.3 (9)
<b>B</b>	<b>9</b>	8.01	152.20	5.3 (8)	1.3 (7)
<b>B</b>	<b>10a</b>	-	147.57		
<b>C</b>	<b>2,2'</b>	-	156.98, 157.28		
<b>C</b>	<b>3,3'</b>	8.49, 8.52	124.12, 124.21	8.4 (4,4')	1.1(5,5'), 0.8 (6,6')
<b>C</b>	<b>4,4'</b>	8.08, 8.02	137.70, 137.76	8.4 (3,3')	7.0 (5,5'), 1.5(6,6')
<b>C</b>	<b>5,5'</b>	7.33, 7.44	127.43, 127.41	7.0 (4,4')	5.6(6,6'), 1.1 (3,3')
<b>C</b>	<b>6,6'</b>	7.77, 7.89	151.91, 152.15	5.6 (5,5')	1.5 (4,4'), 0.8 (3,3')
<b>D</b>	<b>2,2'</b>	-	157.09, 156.91		
<b>D</b>	<b>3,3'</b>	8.34, 8.50	124.06, 124.04	8.2 (4,4')	1.1 (5,5'), 0.7 (6,6')
<b>D</b>	<b>4,4'</b>	7.84, 8.06	137.49, 137.84	8.2 (3,3')	7.0 (5,5'), 1.5 (6,6')
<b>D</b>	<b>5,5'</b>	7.21, 7.30	127.28, 127.56	7.0 (4,4')	5.7 (6,6'), 1.1(3,3')
<b>D</b>	<b>6,6'</b>	7.68, 7.64	151.91, 152.00	5.7 (5,5')	1.5 (4,4'), 0.7 (3,3')

**Таблица П2.** Отнесение сигналов в спектрах ЯМР комплекса **Ru(BL2)** ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ).



Отнесение		Химический сдвиг (м.д.)		<i>J</i> (Гц)	
		<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	H-H	
<b>A</b>	<b>2,2'</b>	-	157.48		
<b>A</b>	<b>3,3'</b>	7.19	118.11	8.3 (4, 4')	0.9 (6, 6')
<b>A</b>	<b>4,4'</b>	7.78	138.73	8.3 (3, 3')	7.4(5, 5')
<b>A</b>	<b>5,5'</b>	7.18	120.56	7.4 (4, 4')	4.9 (6, 6'), 0.9 (3, 3')
<b>A</b>	<b>6,6'</b>	8.24	148.72	4.9 (5, 5')	1.9 (4, 4'), 0.9 (3, 3')
<b>B</b>	<b>1a</b>	-	149.21		
<b>B</b>	<b>2</b>	7.93	152.55	5.9 (3)	
<b>B</b>	<b>3</b>	7.31	123.29	5.9 (2)	
<b>B</b>	<b>4</b>	-	151.55		
<b>B</b>	<b>4a</b>	-	128.18		
<b>B</b>	<b>5</b>	7.94	127.22	9.2 (6)	
<b>B</b>	<b>6</b>	7.75	124.47	9.2 (5)	
<b>B</b>	<b>6a</b>	-	130.73		
<b>B</b>	<b>7</b>	8.52	136.66	8.3 (8)	1.3 (9)
<b>B</b>	<b>8</b>	7.71	126.21	8.3 (7)	5.3 (9)
<b>B</b>	<b>9</b>	8.09	152.59	5.3 (8)	1.3 (7)
<b>B</b>	<b>10a</b>	-	147.88		
<b>C</b> <sup>1</sup>	<b>2,2'</b>	-	157.33, 157.10		
<b>C</b> <sup>1</sup>	<b>3,3'</b>	8.54, 8.53	124.26, 124.22	8.2 (4, 4')	1.3 (5, 5'), 0.8 (6, 6')
<b>C</b> <sup>1</sup>	<b>4,4'</b>	8.10, 8.06	137.75, 137.72	8.2 (3, 3')	7.6 (5, 5'), 1.5 (6, 6')
<b>C</b> <sup>1</sup>	<b>5,5'</b>	7.45, 7.31	127.53, 127.51	7.6 (4, 4')	5.6 (6, 6'), 1.3 (3, 3')
<b>C</b> <sup>1</sup>	<b>6,6'</b>	7.83, 7.64	151.91, 151.91	5.6 (5, 5')	1.5 (4, 4'), 0.8 (3, 3')
<b>D</b> <sup>1</sup>	<b>2,2'</b>	-	157.21, 157.05		
<b>D</b> <sup>1</sup>	<b>3,3'</b>	8.53, 8.51	124.22, 124.18	8.2 (4, 4')	1.3 (5, 5'), 0.8(6, 6')
<b>D</b> <sup>1</sup>	<b>4,4'</b>	8.07, 8.03	137.74, 137.70	8.2 (3, 3')	7.7 (5, 5'), 1.5(6, 6')
<b>D</b> <sup>1</sup>	<b>5,5'</b>	7.43, 7.35	127.49, 127.53	7.7 (4, 4'),	5.7 (6, 6') 1.3(3, 3')
<b>D</b> <sup>1</sup>	<b>6,6'</b>	7.85, 7.67	151.97, 151.69	5.7 (5, 5')	1.5 (4, 4'), 0.8(3, 3')

<sup>1</sup> Точное отнесение сигналов пиридиновых колец конкретному 2,2'-бипиридиновому лиганду не представляется возможным из-за близких значений химических сдвигов.

**Таблица ПЗ.** Отнесение сигналов в спектрах ЯМР комплекса **Ru(BL3)** ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

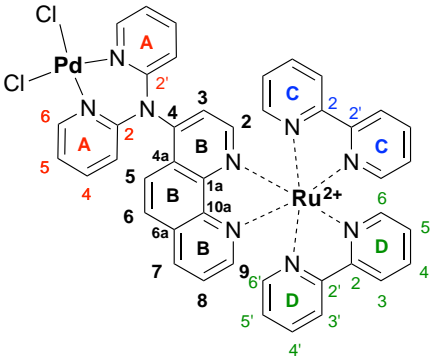
Отнесение		Химический сдвиг (м.д.)		J (Гц)	
		$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	H-H	
<b>A</b>	<b>2,2'</b>	-	157.70		
<b>A</b>	<b>3,3'</b>	7.21	116.67	8.3 (4, 4')	1.9 (5, 5'), 0.8 (6, 6')
<b>A</b>	<b>4,4'</b>	7.71	138.24	8.3 (3, 3')	7.5 (5, 5'), 1.9 (6, 6')
<b>A</b>	<b>5,5'</b>	7.07	119.16	7.5 (4, 4')	4.8 (6, 6'), 0.8 (3, 3')
<b>A</b>	<b>6,6'</b>	8.19	148.26	4.8 (5, 5')	1.9 (4, 4'), 0.8 (3, 3')
<b>B</b>	<b>1a</b>	-	148.72		
<b>B</b>	<b>2</b>	8.06	152.72	5.2 (3)	1.2 (4)
<b>B</b>	<b>3</b>	7.56	125.93	8.3 (4)	5.2 (2)
<b>B</b>	<b>4</b>	8.32	133.72	8.3 (3)	1.2 (2)
<b>B</b>	<b>4a</b>	-	130.45		
<b>B</b>	<b>5</b>	-	142.38		
<b>B</b>	<b>6</b>	8.07	127.26		
<b>B</b>	<b>6a</b>	-	131.02		
<b>B</b>	<b>7</b>	8.47	136.27	8.3 (8)	1.3 (9)
<b>B</b>	<b>8</b>	7.70	126.23	8.3 (7)	4.3 (9)
<b>B</b>	<b>9</b>	8.06	152.21	4.3 (8)	1.3 (7)
<b>B</b>	<b>10a</b>	-	146.56		
<b>C</b> <sup>1</sup>	<b>2,2'</b>	-	157.27, 157.05		
<b>C</b> <sup>1</sup>	<b>3,3'</b>	8.55, 8.52	124.27, 124.25	8.3 (4, 4')	1.3 (5, 5'), 0.7 (6, 6')
<b>C</b> <sup>1</sup>	<b>4,4'</b>	8.11, 8.04	137.89, 137.82	8.3 (3, 3')	7.6 (5, 5'), 1.5 (6, 6')
<b>C</b> <sup>1</sup>	<b>5,5'</b>	7.46, 7.32	127.56, 127.52	7.6 (4, 4')	5.6 (6, 6'), 1.3 (3, 3')
<b>C</b> <sup>1</sup>	<b>6,6'</b>	7.85, 7.62	151.96, 151.92	5.6 (5, 5')	1.5 (4, 4'), 0.7 (3, 3')
<b>D</b> <sup>1</sup>	<b>2,2'</b>	-	157.27, 157.08		
<b>D</b> <sup>1</sup>	<b>3,3'</b>	8.54, 8.51	124.27, 124.28	8.2 (4, 4')	1.3 (5, 5'), 0.7 (6, 6')
<b>D</b> <sup>1</sup>	<b>4,4'</b>	8.10, 8.04	137.87, 137.81	8.2 (3, 3')	7.7 (5, 5'), 1.7 (6, 6')
<b>D</b> <sup>1</sup>	<b>5,5'</b>	7.46, 7.32	127.54	7.7 (4, 4')	5.6 (6, 6'), 1.3 (3, 3')
<b>D</b> <sup>1</sup>	<b>6,6'</b>	7.85, 7.67	151.94, 151.91	5.6 (5, 5')	1.7 (4, 4'), 0.7 (3, 3')

<sup>1</sup> Точное отнесение сигналов пиридиновых колец конкретному 2,2'-бипиридиновому лиганду не представляется возможным из-за близких значений химических сдвигов.

Таблица П4. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР комплекса **Ru(BL1)Pd** ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

Отнесение		Химический сдвиг (м.д.)		$J$ (Гц)	
		$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	H-H	
<b>A</b>	<b>2,2'</b>	-	149.33		
<b>A</b>	<b>3,3'</b>	7.76	125.87	8.6 (4,4')	1.0 (6,6')
<b>A</b>	<b>4,4'</b>	8.15	143.38	8.6 (3,3')	7.8 (5,5')
<b>A</b>	<b>5,5'</b>	7.60	125.93	7.8 (4,4')	5.9 (6,6'), 1.0 (3,3')
<b>A</b>	<b>6,6'</b>	8.87	154.32	5.9 (5,5')	1.7 (4,4'), 1.0 (3,3')
<b>B</b>	<b>1a</b>	-	142.89		
<b>B</b>	<b>2</b>	7.10	139.98	2.5 (4)	
<b>B</b>	<b>3</b>	-	143.51		
<b>B</b>	<b>4</b>	7.96	119.33	2.5 (2)	
<b>B</b>	<b>4a</b>	-	131.25		
<b>B</b>	<b>5</b>	8.04	127.38	9.1 (6)	
<b>B</b>	<b>6</b>	8.16	129.19	9.1 (5)	
<b>B</b>	<b>6a</b>	-	130.06		
<b>B</b>	<b>7</b>	8.56	136.89	8.3 (8)	1.5 (9)
<b>B</b>	<b>8</b>	7.69	125.54	8.3(7)	6.8 (9)
<b>B</b>	<b>9</b>	8.01	152.31	6.8 (8)	1.5 (7)
<b>B</b>	<b>10a</b>	-	147.57		
<b>C</b>	<b>2,2'</b>	-	156.94, 156.66		
<b>C</b>	<b>3,3'</b>	8.32, 8.44	123.92, 124.57	8.1 (4,4')	1.3 (5, 5'), 0.7 (6, 6')
<b>C</b>	<b>4,4'</b>	7.90, 8.02	137.90, 137.84	8.1 (3,3')	7.5 (5, 5'), 1.5 (6, 6')
<b>C</b>	<b>5,5'</b>	7.23, 7.28	127.48, 127.57	7.6 (4,4'),	5.6 (6, 6') 1.3 (3, 3')
<b>C</b>	<b>6,6'</b>	7.72, 7.64	152.25, 151.92	5.6 (5,5')	1.5 (4, 4'), 0.7 (3, 3')
<b>D</b>	<b>2,2'</b>	-	156.56, 157.26		
<b>D</b>	<b>3,3'</b>	8.45, 8.51	123.98, 124.18	8.2 (4,4')	1.5 (5, 5'), 0.9 (6, 6')
<b>D</b>	<b>4,4'</b>	7.97, 8.08	137.51, 137.84	8.2 (3,3')	7.6 (5, 5'), 1.8 (6, 6')
<b>D</b>	<b>5,5'</b>	7.35, 7.44	128.00, 127.39	7.5 (4,4'),	5.6 (6, 6') 1.5 (3, 3')
<b>D</b>	<b>6,6'</b>	7.76, 7.83	152.34, 151.98	5.6 (5,5')	1.8 (4, 4'), 0.9 (3, 3')

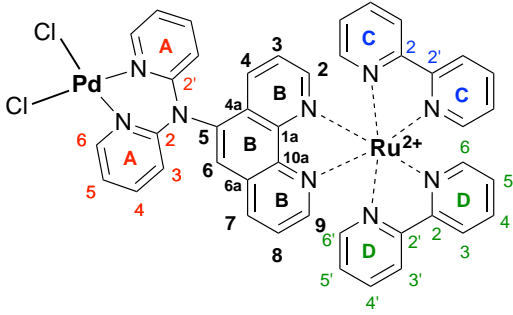
Таблица П5. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР комплекса **Ru(BL2)Pd** ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ).



Отнесение		Химический сдвиг (м.д.)		J (Гц)	
		$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	Н-Н	
<b>A</b>	<b>2,2'</b>	-	151.98		
<b>A</b>	<b>3,3'</b>	7.27	118.26	8.4 (4,4')	0.5 (6,6')
<b>A</b>	<b>4,4'</b>	7.87	141.45	8.4 (3,3')	7.6 (5,5')
<b>A</b>	<b>5,5'</b>	7.32	122.05	7.6 (4,4')	5.9 (6,6'), 0.5 (3,3')
<b>A</b>	<b>6,6'</b>	8.91	152.64	5.9 (5,5')	1.6 (4,4'), 0.5 (3,3')
<b>B</b>	<b>1a</b>	-	144.00		
<b>B</b>	<b>2</b>	8.37	154.02	5.7 (3)	
<b>B</b>	<b>3</b>	8.33	128.09	5.7 (2)	
<b>B</b>	<b>4</b>	-	150.68		
<b>B</b>	<b>4a</b>	-	129.85		
<b>B</b>	<b>5</b>	9.42	123.22	9.1 (6)	
<b>B</b>	<b>6</b>	8.38	130.04	9.1 (5)	
<b>B</b>	<b>6a</b>	-	131.25		
<b>B</b>	<b>7</b>	8.63	137.00	8.3 (8)	1.2 (9)
<b>B</b>	<b>8</b>	7.79	126.77	8.3 (7)	5.4 (9)
<b>B</b>	<b>9</b>	8.18	153.39	5.4 (8)	1.2 (7)
<b>B</b>	<b>10a</b>	-	147.76		
<b>C</b> <sup>1</sup>	<b>2,2'</b>	-	157.30, 156.93		
<b>C</b> <sup>1</sup>	<b>3,3'</b>	8.58, 8.54	124.31, 124.22	9.5 (4, 4')	1.3 (5, 5'), 0.7 (6, 6')
<b>C</b> <sup>1</sup>	<b>4,4'</b>	8.14, 8.04	138.15, 137.94	9.5 (3, 3')	7.9 (5, 5'), 1.4 (6, 6')
<b>C</b> <sup>1</sup>	<b>5,5'</b>	7.50, 7.29	127.68, 127.60	7.9 (4, 4')	6.0 (6, 6'), 1.2 (3, 3')
<b>C</b> <sup>1</sup>	<b>6,6'</b>	7.89, 7.57	151.99, 152.35	6.0 (5, 5')	1.4 (4, 4'), 0.7 (3, 3')
<b>D</b> <sup>1</sup>	<b>2,2'</b>	-	157.17, 156.86		
<b>D</b> <sup>1</sup>	<b>3,3'</b>	8.55, 8.50	124.31, 124.27	8.9 (4, 4')	1.4 (5, 5'), 0.8 (6, 6')
<b>D</b> <sup>1</sup>	<b>4,4'</b>	8.11, 8.01	138.04, 137.92	8.9 (3, 3')	7.8 (5, 5'), 1.5 (6, 6')
<b>D</b> <sup>1</sup>	<b>5,5'</b>	7.47, 7.25	127.65, 127.55	7.8 (4, 4'),	5.9 (6, 6') 1.4 (3, 3')
<b>D</b> <sup>1</sup>	<b>6,6'</b>	7.80, 7.64	151.79, 152.24	5.9 (5, 5')	1.5 (4, 4'), 0.8 (3, 3')

<sup>1</sup> Точное отнесение сигналов пиридиновых колец конкретному 2,2'-бипиридиновому лиганду не представляется возможным из-за близких значений химических сдвигов.

Таблица Пб. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР комплекса **Ru(BL2)Pd** ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ).



Отнесение		Химический сдвиг (м.д.)		J (Гц)	
		$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	H-H	
<b>A</b>	<b>2,2'</b>	-	150.96		
<b>A</b>	<b>3,3'</b>	7.40	117.31	8.3 (4,4')	0.5 (6,6')
<b>A</b>	<b>4,4'</b>	7.84	141.23	8.3 (3,3')	7.5 (5,5'), 1.8 (6,6')
<b>A</b>	<b>5,5'</b>	7.29	121.49	7.5 (4,4')	5.9 (6,6'), 0.5 (3,3')
<b>A</b>	<b>6,6'</b>	8.91	152.41	5.9 (5,5')	1.8 (4,4'), 0.5 (3,3')
<b>B</b>	<b>1a</b>	-	149.49		
<b>B</b>	<b>2</b>	8.18	153.63	5.3 (3)	1.2 (4)
<b>B</b>	<b>3</b>	7.87	126.86	8.4 (4)	5.3 (2)
<b>B</b>	<b>4</b>	9.91	132.67	8.4 (3)	1.2 (2)
<b>B</b>	<b>4a</b>	-	130.46		
<b>B</b>	<b>5</b>	-	135.38		
<b>B</b>	<b>6</b>	9.01	133.52		
<b>B</b>	<b>6a</b>	-	129.98		
<b>B</b>	<b>7</b>	8.80	137.68	8.4 (8)	1.2 (9)
<b>B</b>	<b>8</b>	7.86	126.64	8.4 (7)	5.3 (9)
<b>B</b>	<b>9</b>	8.24	154.19	5.3 (8)	1.2 (7)
<b>B</b>	<b>10a</b>	-	148.01		
<b>C</b> <sup>1</sup>	<b>2,2'</b>	-	157.22, 156.94		
<b>C</b> <sup>1</sup>	<b>3,3'</b>	8.55, 8.49	124.29, 124.19	8.2 (4,4')	1.3 (5,5'), 0.7 (6,6')
<b>C</b> <sup>1</sup>	<b>4,4'</b>	8.13, 8.01	138.00, 137.87	8.2 (3,3')	7.6 (5,5'), 1.5 (6,6')
<b>C</b> <sup>1</sup>	<b>5,5'</b>	7.48, 7.23	127.60, 127.45	7.6 (4,4')	5.6 (6,6'), 1.3 (3,3')
<b>C</b> <sup>1</sup>	<b>6,6'</b>	7.84, 7.60	151.93, 152.25	5.6 (5,5')	1.5 (4,4'), 0.7 (3,3')
<b>D</b> <sup>1</sup>	<b>2,2'</b>	-	157.24, 156.89		
<b>D</b> <sup>1</sup>	<b>3,3'</b>	8.54, 8.48	124.31, 124.18	8.0 (4,4')	1.3 (5,5'), 0.8 (6,6')
<b>D</b> <sup>1</sup>	<b>4,4'</b>	8.11, 8.01	138.00, 137.87	8.0 (3,3')	7.7 (5,5'), 1.5 (6,6')
<b>D</b> <sup>1</sup>	<b>5,5'</b>	7.46, 7.27	127.60, 127.47	7.7 (4,4')	5.6 (6,6'), 1.3 (3,3')
<b>D</b> <sup>1</sup>	<b>6,6'</b>	7.84, 7.63	151.96, 152.27	5.6 (5,5')	1.5 (4,4'), 0.8 (3,3')

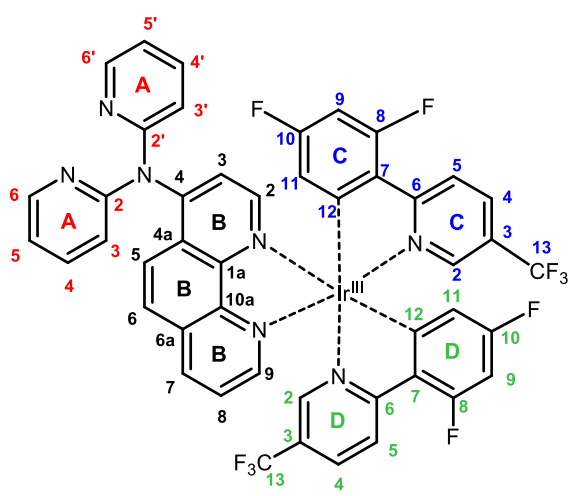
<sup>1</sup> Точное отнесение сигналов пиридиновых колец конкретному 2,2'-бипиридиновому лиганду не представляется возможным из-за близких значений химических сдвигов.

Таблица П7. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР комплекса Ir(BL2) (CDCl<sub>3</sub>).

The diagram shows the Ir(BL2) complex with an iridium center coordinated to two bipyridine-like ligands. The ligands are labeled A, B, C, and D. Atoms are numbered from 1 to 12. Labels A, B, C, and D are placed near the corresponding rings. The iridium center is labeled Ir(III). Dashed lines indicate the coordination bonds from the nitrogen atoms to the iridium center.

Отнесение		Химический сдвиг (м.д.)		Отнесение		Химический сдвиг (м.д.)	
		<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C			<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C
<b>A</b>	<b>2,2'</b>	–	156.194	<b>C</b> <sup>1</sup>	<b>2</b>	7.404	148.948
<b>A</b>	<b>3,3'</b>	7.200	118.781	<b>C</b> <sup>1</sup>	<b>3</b>	7.735	138.124
<b>A</b>	<b>4,4'</b>	7.832	140.364	<b>C</b> <sup>1</sup>	<b>4</b>	6.971	123.567
<b>A</b>	<b>5,5'</b>	7.178	121.131	<b>C</b> <sup>1</sup>	<b>5</b>	7.902	119.603
<b>A</b>	<b>6,6'</b>	8.300	147.862	<b>C</b> <sup>1</sup>	<b>6</b>	–	167.778
<b>B</b>	<b>1a</b>	–	149.067	<b>C</b> <sup>1</sup>	<b>7</b>	–	124.618
<b>B</b>	<b>2</b>	8.167	151.389	<b>C</b> <sup>1</sup>	<b>8</b>	7.662	143.864
<b>B</b>	<b>3</b>	7.404	123.556	<b>C</b> <sup>1</sup>	<b>9</b>	6.901	130.69
<b>B</b>	<b>4</b>	–	– <sup>2</sup>	<b>C</b> <sup>1</sup>	<b>10</b>	6.992	122.661
<b>B</b>	<b>4a</b>	–	128.268	<b>C</b> <sup>1</sup>	<b>11</b>	6.401	131.884
<b>B</b>	<b>5</b>	7.715	124.447	<b>C</b> <sup>1</sup>	<b>12</b>	–	149.703
<b>B</b>	<b>6</b>	7.894	128.065	<b>D</b> <sup>1</sup>	<b>2</b>	7.77 <sup>2</sup>	– <sup>2</sup>
<b>B</b>	<b>6a</b>	–	131.34	<b>D</b> <sup>1</sup>	<b>3</b>	7.710	138.036
<b>B</b>	<b>7</b>	8.517	138.613	<b>D</b> <sup>1</sup>	<b>4</b>	7.079	123.74
<b>B</b>	<b>8</b>	7.739	126.664	<b>D</b> <sup>1</sup>	<b>5</b>	7.881	119.348
<b>B</b>	<b>9</b>	8.252	150.787	<b>D</b> <sup>1</sup>	<b>6</b>	–	167.493
<b>B</b>	<b>10a</b>	–	147.146	<b>D</b> <sup>1</sup>	<b>7</b>	–	124.662
				<b>D</b> <sup>1</sup>	<b>8</b>	7.696	143.742
				<b>D</b> <sup>1</sup>	<b>9</b>	6.939	130.674
				<b>D</b> <sup>1</sup>	<b>10</b>	7.044	122.686
				<b>D</b> <sup>1</sup>	<b>11</b>	6.349	131.747
				<b>D</b> <sup>1</sup>	<b>12</b>	–	149.601

<sup>1</sup> Точное отнесение сигналов колец конкретному 2-фенилпиридиновому лиганду не представляется возможным из-за близких значений химических сдвигов.

Таблица П8. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР комплекса  $(dFCF_3)Ir(BL2)$  ( $CD_3CN$ ).


Отнесение		Химический сдвиг (м.д.)		Отнесение		Химический сдвиг (м.д.)			$J_{CF}$ (Гц)
		$^1H$	$^{13}C$			$^1H$	$^{13}C$	$^{19}F$	
A	2,2'	-	157.280	C <sup>1</sup>	2	7.697	146.455		4.6 ( <sup>3</sup> J)
A	3,3'	7.169	117.821	C <sup>1</sup>	3	-	125.270		34.6 ( <sup>2</sup> J)
A	4,4'	7.768	138.735	C <sup>1</sup>	4	8.175	136.935		<3 ( <sup>3</sup> J)
A	5,5'	7.169	120.685	C <sup>1</sup>	5	8.511	123.873		21 ( <sup>4</sup> J)
A	6,6'	8.217	148.800	C <sup>1</sup>	6	-	167.670		8.2 ( <sup>3</sup> J)
B	1a	-	153.961	C <sup>1</sup>	7	-	154.690		7.2 ( <sup>2</sup> J)
B	2	8.186	152.345	C <sup>1</sup>	8	-	162.385	-108.167	262 ( <sup>1</sup> J) 12.6 ( <sup>3</sup> J)
B	3	7.450	124.183	C <sup>1</sup>	9	6.804	99.343		27.2 ( <sup>2</sup> J)
B	4	-	148.474	C <sup>1</sup>	10	-	164.501	-105.392	258 ( <sup>1</sup> J) 12.6 ( <sup>3</sup> J)
B	4a	-	129.135	C <sup>1</sup>	11	5.957	114.801		18.0 ( <sup>2</sup> J) 3.1 ( <sup>4</sup> J)
B	5	7.785	124.708	C <sup>1</sup>	12	-	~127.07		-
B	6	7.946	127.603	C <sup>1</sup>	13	-	122.008	-63.529	272 ( <sup>1</sup> J)
B	6a	-	131.509	D <sup>1</sup>	2	7.510	145.732		4.6 ( <sup>3</sup> J)
B	7	8.647	139.345	D <sup>1</sup>	3		125.270		34.6 ( <sup>2</sup> J)
B	8	7.855	127.097	D <sup>1</sup>	4	8.107	136.862		<3 ( <sup>3</sup> J)
B	9	8.368	152.171	D <sup>1</sup>	5	8.452	123.775		21 ( <sup>4</sup> J)
B	10a	-	146.746	D <sup>1</sup>	6		167.590		8.2 ( <sup>3</sup> J)
				D <sup>1</sup>	7		154.550		7.2 ( <sup>2</sup> J)
				D <sup>1</sup>	8		162.405	-108.192	262 ( <sup>1</sup> J) 12.6
				D <sup>1</sup>	9	6.776	99.283		27.2 ( <sup>2</sup> J)
				D <sup>1</sup>	10		164.419	-105.437	258 ( <sup>1</sup> J) 12.6
				D <sup>1</sup>	11	5.937	114.710		18.0 ( <sup>2</sup> J) 3.1 ( <sup>4</sup> J)
				D <sup>1</sup>	12		~127.07		-
				D <sup>1</sup>	13		122.061	-63.683	272 ( <sup>1</sup> J)
				PF <sub>6</sub>		-	-	-73.00	706 ( <sup>1</sup> J <sub>PF</sub> )

<sup>1</sup> Точное отнесение сигналов колец конкретному 2-фенилпиридиновому лиганду не представляется возможным из-за близких значений химических сдвигов.

193  
**Приложение 2.** Параметры исследованных в работе кристаллических структур и их исследования.

**Таблица П9.**

Параметр	Комплекс			
	Ru(BL3)	Ru(BL1)Pd	Ru(BL2)Pd	(NP <sub>2</sub> )Pd
Брутто-формула	C <sub>42</sub> H <sub>31</sub> N <sub>9</sub> Ru, 2(PF <sub>6</sub> ), 0.5(CH <sub>4</sub> O)	C <sub>42</sub> H <sub>31</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>9</sub> PdRu, 2(PF <sub>6</sub> )	C <sub>42</sub> H <sub>31</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>9</sub> PdRu, 2(PF <sub>6</sub> )	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> OPd
Молярная масса	1068.79	1230.07	1230.07	406.58
Температура, К	296(2)	120(2)	120(2)	120(2)
Кристаллическая система	Триклинная	Триклинная	Триклинная	Орторомбическая
Пространственная группа	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	Pbca
a, Å	10.1007(8)	12.8044(11)	12.689(8)	12.0324(10)
b, Å	13.3932(16)	12.9789(12)	14.266(9)	15.1880(13)
c, Å	17.7896(19)	17.6396(14)	14.621(9)	15.1880(13)
$\alpha$ , °	70.753(5)	86.755(3)	84.687(11)	
$\beta$ , °	76.873(4)	71.875(2)	88.882(11)	90
$\gamma$ , °	69.270(4)	76.129(3)	83.021(11)	
V, Å <sup>3</sup>	2108.3(4)	2704.3(4)	2616(3)	2978.3(4)
Z, Z'	2, 1	2, 1	2, 1	8, 1
$\rho_{\text{calc}}$ , г/см <sup>3</sup>	1.684	1.511	1.562	1.813
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ , мм <sup>-1</sup>	0.548	0.848	0.877	1.603
F(000)	1074	1216	1216	1616
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}$ , °	1.69–25.00	1.72–25.00	1.62–25.00	2.50–25.00
Число отражений	11747	28555	22515	19389
Число уникальных отражений (R <sub>int</sub> )	7207 (0.1168)	9481 (0.0599)	9206 (0.1205)	2618 (0.0871)
Число отражений I > 2σ(I)	4517	7223	3821	2172
Число опт. параметров	615	646	679	182
R-фактор (I > 2σ(I))	R <sub>1</sub> =0.1009, ωR <sub>2</sub> =0.2775	R <sub>1</sub> =0.0678, ωR <sub>2</sub> =0.1664	R <sub>1</sub> =0.0732, ωR <sub>2</sub> =0.1700	R <sub>1</sub> =0.0429, ωR <sub>2</sub> =0.1070
R-фактор (все отражения)	R <sub>1</sub> =0.1448, ωR <sub>2</sub> =0.3136	R <sub>1</sub> =0.0863, ωR <sub>2</sub> =0.1801	R <sub>1</sub> =0.1637, ωR <sub>2</sub> =0.2142	R <sub>1</sub> =0.0520, ωR <sub>2</sub> =0.1159
GOOF	1.038	1.047	0.907	1.041
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ , e/Å <sup>3</sup>	1.317 / -1.147	2.012 / -1.675	0.742 / -0.892	2.392 / -0.738

### Приложение 3.

Сравнение параметров структуры Ru-комплексов, полученных с помощью РСА и квантово-химических расчетов.

Таблица П10.

Комплекс	Параметры								
	Phen			bpy			NPy <sub>2</sub>		
	Ru-N	Ru-N	θ <sub>N-Ru-N</sub>	Ru-N <sub>cis</sub>	Ru-N <sub>trans</sub>	θ <sub>N-Ru-N</sub>	Pd-N	Pd-Cl	θ <sub>N-Pd-N</sub>
<b>Ru(Phen)</b> (DFT)	2.01	2.01	80.3	2.01	2.01	79.5	-	-	-
<b>Ru(Phen)</b> (PCA) <sup>1</sup>	2.07	2.08	79.8	2.07	2.07	78.3	-	-	-
<b>Ru(BL1)</b> (DFT)	2.03	2.02	80.5	2.00	2.00	79.5	-	-	-
<b>Ru(BL2)</b> (DFT)	2.02	2.01	79.6	2.00	2.00	79.5	-	-	-
<b>Ru(BL3)</b> (DFT)	2.02	2.02	80.2	2.00	2.00	79.5	-	-	-
<b>Ru(BL3)</b> (PCA) <sup>2</sup>	2.09	2.06	79.1	2.07	2.05 2.08	78.6	-	-	-
<b>Ru(BL1)Pd</b> (DFT)	2.02	2.01	80.7	2.00 2.01	2.00 2.01	79.5 79.3	1.95	2.26	88.6
<b>Ru(BL1)Pd</b> (PCA) <sup>2</sup>	2.05	2.07	79.7	2.05	2.05	79.3 79.1	2.02	2.27	87.4
<b>Ru(BL2)Pd</b> (DFT)	2.01	2.01	80.3	2.00	2.00	79.5	1.96	2.26	89.3
<b>Ru(BL2)Pd</b> (PCA) <sup>2</sup>	2.04	2.06	80.4	2.05	2.08	77.7 79.1	1.92 2.16	2.26 2.28	87.0
<b>Ru(BL3)Pd</b> (DFT)	2.02	2.02	80.2	2.00	2.00	79.4	1.96	2.26	88.9

<sup>1</sup> экспериментальные данные о структуре комплекса [Ru(bpy)<sub>2</sub>(Phen)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O взяты из литературы [W. Huang and T. Ogawa, *Polyhedron*, 2006, **25**, 1379–1385]

<sup>2</sup> экспериментальные данные, полученные в этой работе;

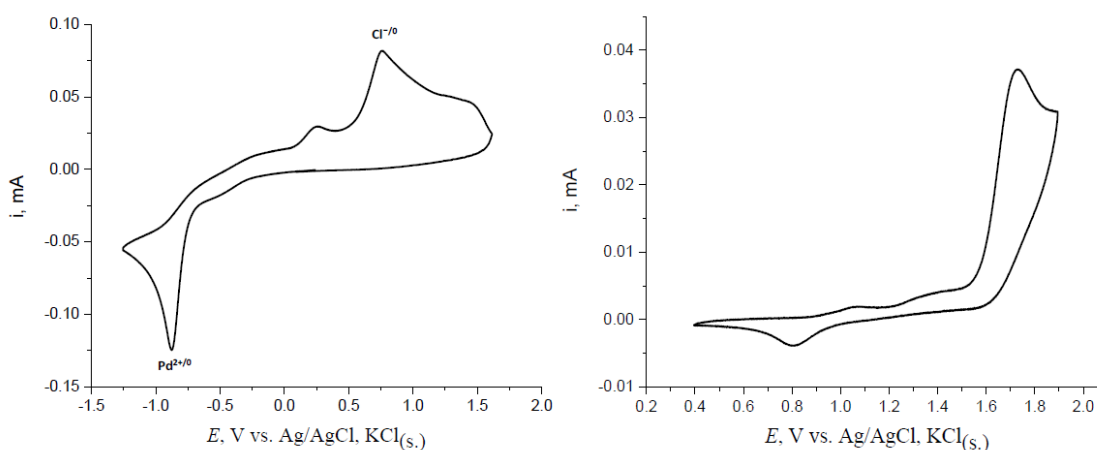
## Приложение 4. Данные электрохимических исследований.

### Исследование комплексов $Ru(BL)Pd$

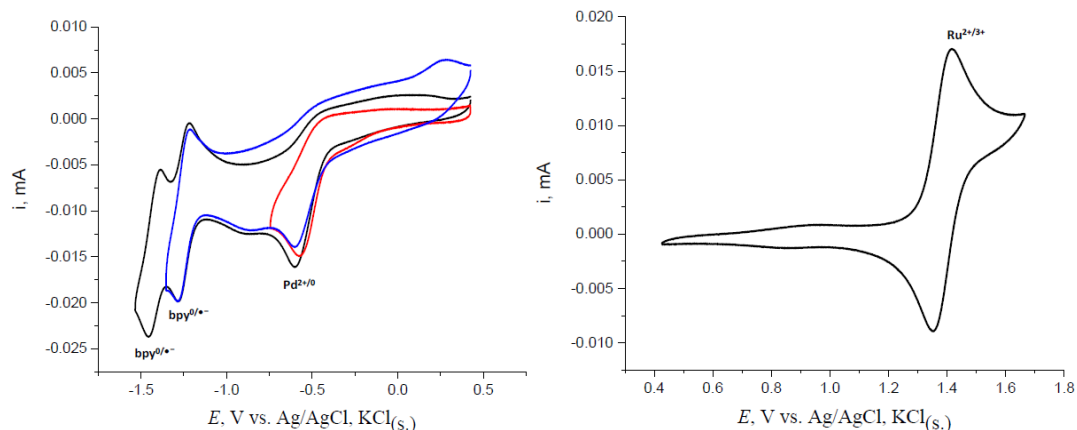
**Таблица П11.** Значение потенциалов пиков и полуволин (В, vs Ag/AgCl, KCl<sub>(нас.)</sub>) комплексов  $Ru(BL)Pd$  и референсных соединений в растворе MeCN (0.05 М Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, Pt электрод).

Комплекс	Окисление (В)		Восстановление (В)						
	E <sub>1/2</sub>	E <sub>p</sub>	Pd <sup>2+/0</sup>	L <sup>0/+</sup>		L <sup>0/-</sup>		L <sup>0/±e-</sup>	
			E <sub>p</sub>	E <sub>1/2</sub>	E <sub>p</sub>	E <sub>1/2</sub>	E <sub>p</sub>	E <sub>1/2</sub>	E <sub>p</sub>
Ru(bpy) <sub>3</sub> <sup>1</sup>	1.36		–	–1.25		–1.44		–1.68	–
Ru(Phen) <sub>3</sub> <sup>1</sup>	1.37			–1.29	–1.68	–1.41	–1.81	–	
Ru(Phen) <sup>1</sup>	1.37		–	–1.25		–1.43		–1.70	
(NPy <sub>2</sub> )Pd	–	1.73	–0.88	–	–	–	–	–	–
Ru(BL1)Pd	1.39	1.42	–0.57	–1.25	–1.28	–1.43	–1.46	–	–1.74
Ru(BL2)Pd	1.38	1.42	–0.57	–1.24	–1.28	–1.38	–1.45	–	–1.72
Ru(BL3)Pd	1.40	1.43	–0.72	–1.22	–1.25	–1.39	–1.45	–	–1.73

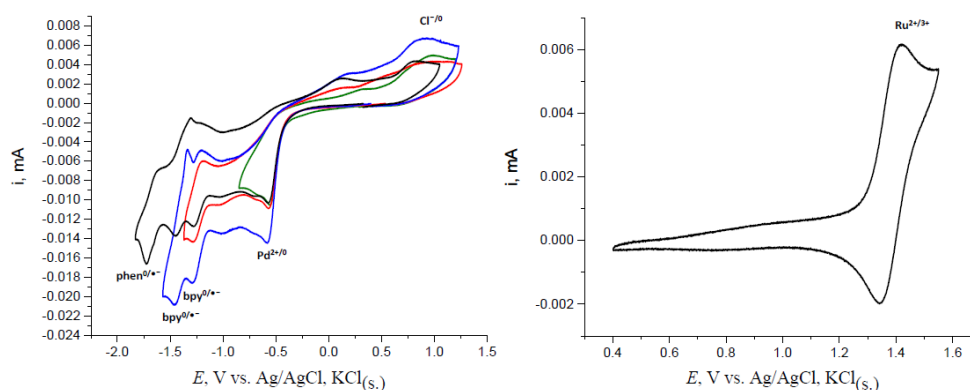
<sup>1</sup> Значения рассчитаны на основании литературных данных [G. V. Morozkov, A. S. Abel, M. A. Filatov, S. E. Nefedov, V. A. Roznyatovsky, A. V. Cheprakov, A. Y. Mitrofanov, I. S. Ziankou, A. D. Averin, I. P. Beletskaya, J. Michalak, C. Bucher, L. Bonneviot, A. Bessmertnykh-Lemeune, *Dalton Trans.* **2022**, 51, 13612–13630]



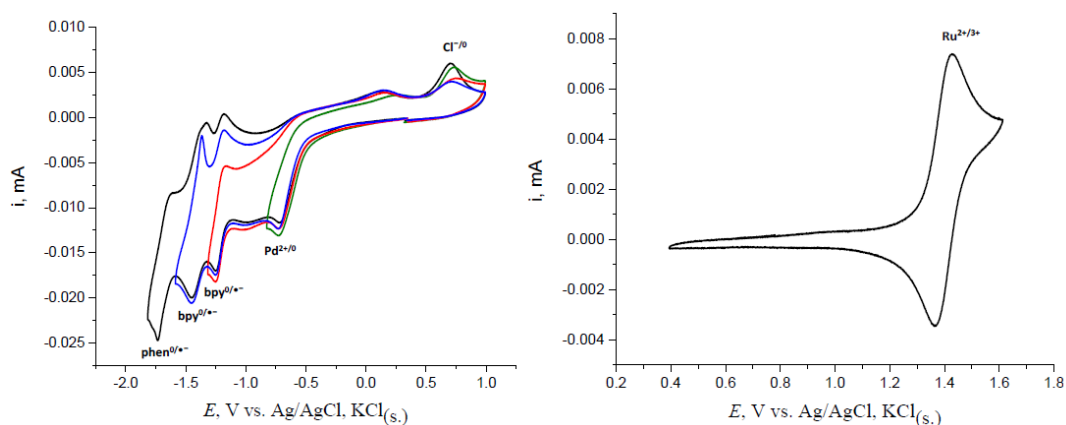
**Рисунок П6.** Циклические вольтамперограммы комплекса (NPy<sub>2</sub>)Pd (Pt дисковой электрод, S = 0.077 см<sup>2</sup>, 100 мВ×с<sup>-1</sup>, раствор в CH<sub>3</sub>CN, c = 9.8×10<sup>-4</sup> М, 0.05 М Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, vs Ag/AgCl, KCl<sub>(нас.)</sub>).



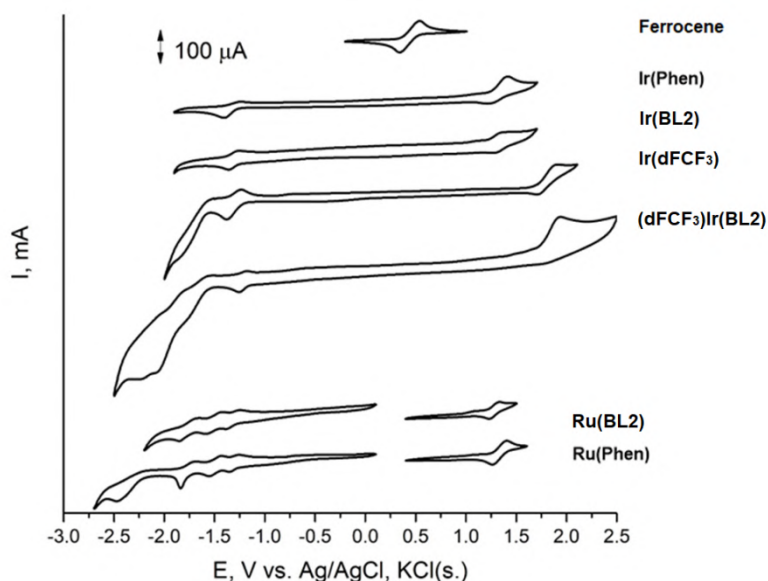
**Рисунок П6.** Циклические вольтамперограммы комплекса **Ru(BL1)Pd** (Pt дисковой электрод,  $S = 0.077 \text{ cm}^2$ ,  $100 \text{ мВ} \times \text{с}^{-1}$ , раствор в  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 1.08 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $0.05 \text{ M Bu}_4\text{NBF}_4$ , vs  $\text{Ag/AgCl}$ ,  $\text{KCl}_{(\text{нас.})}$ ).



**Рисунок П7.** Циклические вольтамперограммы комплекса **Ru(BL2)Pd** (Pt дисковой электрод,  $S = 0.077 \text{ cm}^2$ ,  $100 \text{ мВ} \times \text{с}^{-1}$ , раствор в  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 1.41 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $0.05 \text{ M Bu}_4\text{NBF}_4$ , vs  $\text{Ag/AgCl}$ ,  $\text{KCl}_{(\text{нас.})}$ ).



**Рисунок П8.** Циклические вольтамперограммы комплекса **Ru(BL3)Pd** (Pt дисковой электрод,  $S = 0.077 \text{ cm}^2$ ,  $100 \text{ мВ} \times \text{с}^{-1}$ , раствор в  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 1.41 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $0.05 \text{ M Bu}_4\text{NBF}_4$ , vs  $\text{Ag/AgCl}$ ,  $\text{KCl}_{(\text{нас.})}$ ).

Исследование комплексов  $Ru(BL2)$ ,  $Ir(BL2)$  и  $(dFCF_3)Ir(BL2)$ 

**Рисунок П9.** Циклические вольтамперограммы комплексов  $Ru(BL2)$ ,  $Ir(BL2)$ ,  $(dFCF_3)Ir(BL2)$  и референсных соединений (угольный электрод,  $S = 0.007 \text{ cm}^2$ , раствор в MeCN, 0.1 M  $Bu_4NPF_6$ , vs. Ag/AgCl,  $KCl_{(нас.)}$ ).

**Таблица П12.** Потенциалы полуволны (В, vs Ag/AgCl,  $KCl_{(нас.)}$ ) избранных фотокатализаторов и референсных соединений в растворе MeCN (0.1 M  $Bu_4NPF_6$ , угольный электрод).

Комплекс	Окисление, $E_{1/2}$ (В)	Восстановление, $E_{1/2}$ (В)			
Ферроцен	0.44	–	–	–	–
$Ir(Phen)$	1.31	–1.32	–	–	–
$Ir(BL2)$	1.33	–1.31	–	–	–
$Ir(dFCF_3)$	1.81	–1.31	–	–	–
$(dFCF_3)Ir(BL2)$	1.94 <sup>1</sup>	–1.21	–	–	–
$Ru(Phen)$	1.33	–1.30	–1.49	–1.76	–2.47 <sup>1</sup>
$Ru(BL2)$	1.28	–1.31	–1.50	–1.75	–

<sup>1</sup> необратимый